## CHEMIE IN EINZELDARSTELLUNG

Herangegeben von

Professor Dr. JULIUS SCHMIDT

#### IV. Band:

HANDBUCH DER ORGANISCHEN ARSENVERBINDUNC

Von

Dr. A. Bertheim Migliot des Georg Spoyer-Hauses, Prontéed a. M



# HANDBUCH DER ORGANISCHEN ARSENVERBINDUNGEN.

Von

DR. A. BERTHEIM

Migliot des Georg Spayer-Hames, Frenklist a. M



SAT NO

Alle Bookie, insbesondere des der Uebersetzung, vorbehelten. Copyright 1913 by Fordinand Bake, Publisher, Statigart.

#### Vorwort

Die Zeit, wo die organischen Arsenverbindungen in einem Wiese großen "Beiletein" ein bescheidenes Dasein fristeten, ist von Von Ehrlich zu neuem Leben erweckt, hat dieses Gebiet einen aufdentlichen Außehwung genommen. Zahlreiche neue Körper sind thetisiert, in ihrem biologischen Verhalten erfurscht, und schließligemeinsamer Arbeit der Biologen und Chemiker Arsenverbindungen gefunden worden, die heute als wertvolle Heilstoffe allgemeines Inte beanspruchen und im großen dargestellt werden. Diese glämende wicklung rechtfertigt eine monographische Behandlung, um so mehr die Ergehnisse der neueren Forschung sum großen Teil in weniger I sugänglichen Schriften, medizinischen Abhandlungen, Patenten und Pasanmaldungen, niedergelagt sind.

Bei der Bearbeitung des Stoffes war suntchet Beschrinkung boten. Eine Damtallung der Wechselwirkungen swischen Biologie Chemie, ein nitheres Eingehen auf die einschlägige, michtig angewach biologische, chemotherspeutische und medizinische Literatur mußte mir in Rücksicht auf den verfügberen Baum und aus anderen Grün versagen. He sind daher nur bei der Beschreibung der wichtigsten bindungen kurse Angaben über ihre biologischen Eigenschaften usw. macht. Dagegen habe ich mich bestrebt, eine erschöpfende Darstell des ohemischen Meteriale zu geben, unter Haranzichung der gesam also auch der überen, ohemischen Literatur und unter Aufführung sinselnen Verbindungen auf Grund eines natürlichen Eintellungsprint Hierin unterschuldst sich mein Buch von bereits vorliegenden Arbeits

die nur ausgewählte Kapital oder einfache Zusammenstellungen bringen. Ich hoffe, daß die von mir getroffene Minrichtung sowohl den Chemikern als auch allen denan, die auf dem jungen und aussichtsvollen Gebiotet der Chemothempie arbeiten, willkomman und von Nutzen sein wird. Einer Bahwierigkeit liegt natürlich durin, daß die Materie noch in lebhaftent Flusse begriffen ist. Doch bietet sieh vielleicht Gelegenheit, wenn dies Wogen sieh einmal mahr gegittisch haben, die vorliegende Darstellungs durch einen Ergünzungsband oder in anderer Weise zu vervollständigun.

Frankfurt a. M., im Juni 1918.

Alfred Bertheim.

#### Inhalt.

#### Einleitung.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der organischen Armeverbindunger
-tallung und Momenklatur
Tabella 1: Grandformen der organischen Amenverbindungen
Brater Teil.
Arsinverbindungen der Fettreihe.
Zosammessiellung der wiehtigsten Synthesen aliphatischer Aminverbiede

L Die primären Arsinverbindungen . . . .

1. Primire Andre . . . . . . . . . .

2. Primare Ambunyde und -mesoculade . . 4. Primure Aministrabalogenide 5. Primitre Ambattanna . . .

6. Primire Alkylamiediculfide . 7. Primitre Andaverbindungen mit verdoppeltem hav, vervielfachtem A Ricen . . . . . . .

4. Sakmodire Arsinjelbalogenida

IL Die sekundsren Arsinverbindungen . . . .

Consultation of the second of

5. Sekundire Andreiteren und die entsprechenden Andreulfide . . 6. Sekundige Archiverbindungen uds verdoppeltere Assentions, Tetras 

III. Die tertiären Arsinverbindungen 1. Turbiga Archa 

9. Tertifire Amindificiograde S. Terifire Andrewde and -sulfide Anhang: Die sog. Hemalkyldiarsoniumvarhindungen

M + 11 & - -

IV. Die queriëren Areinverbindungen, Arsoniumverbindun Binfachere Amontemyarbindungus

Inhelt. УШ Zweiter Tail. L Die primären Arsinverbindungen . . . . . . .

#### Arginverbindungen der gromatischen Beihe. Relie Allemeines. Zosemmentalines von Synthesen aromatischer Arainver-40 48 AK. 1. Principa Amina 48 b) Mile pulnititulerisma Kohlenwassentoffunt . . 80 Tabelle 5: Homologe und substituierie Dialkylauduo-azyl-balogyaarsine 51 a) Mis Kohlenwasseniofires 18 ш b) Mit selutitulariem Kehlenwassenioffren 88 10 4. Primire Aminogropulide. œ 80 b) Mit substituieriam Kohlenwamerstoffrest Tabelle 8: Dielkylenche-aryl-aminutide 69 5. Primäre Andutstrachleride und -cayobloride (-bromide) . . . . . 62 Tabella 9: Homologe Aministra- und -myhalogenido . . . . . . 62 84 64 a) Primire Amballaran mij Kohlanyamentoffran b) Primitre Amineluren mit aubeilinierten Kohlenwasserreinffrest . . . 60 80 fi) Hire- and Hiro-halogus-substituierte Arylambasturen . . . . . 70 78 Para-Amba-arylambashuran 81 p-Amino-phenylemineture und deren fishe. — Halegunierio p-Amino-acyleminsteren. — Riteinris p-Amino-phenylerelaskaren. — Homologe p-Amino-arylarshafureni. 98 .. a) Anyliante Amine-arylareinefaren Ortho-Relie. — Pars-Relie 96 () Harnstoffahktomilinge der 4-Amino-aryl-arabeturen . . . . . 101 nd Azylelyela-azabatkezen 100 Asomethieverbindungen der p-Amino-phenylerniumkure , , , , , ,

d) Astronomic and to Ameleon relationship

102

Inh	ď

	<u></u>
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Ortho-Ratha, - Para-Ratha Homologe dar 4-Oxyphanyl-	
ezelnelore.	
p) Carboxylierte Aryl-azefeniaren	118
v) Amineturen des ortiko-Aminophenola	
1) Arshelium des ortho- und poru-Phenylendiamine	
o) Archelluren mit komplialerteren Ringsysten	
e) Heronigets Arginellures	
7. Primtre Arylandichilde, and sequentide and sufficient as	183
8. Primitre Aminverbindungen mit verdoppelism Amenatom, Amenoverbindungen. — Allgemeines	186
a) Aremovatiniunges wit Kohlanvanenstoffresien	187
Tabelle 19: Homologo Aranobernole	189
b) Amenovarbindungen mit aubstituterine Kohlen-vassensioffrenien. All-	104
Consider the street of the str	180
a) Haloganiaria Aratnovarbindungan	148
β) Hitelette Ammovarbindungen	148
7) Amino-aremobassole	144
i) Asyliaria Amino-susenobennole	140
e) Areno-aryl-glycine	140
() Alkylierie Amine arumobanzole	148
Tabelle 18: Housings Verbindungen	140
n) Oxy-amenobemols	149
8) Carboxyliarin Aromobanala	150
i) Ammoverbindungen des ortiko- und para-Austrophenole. — \$.5-	
. Diamino-44'-dioxy-amenobessol. — Salvaresa. — Derivaia. —	
Reconlynessa, — Methylierie Diamino-diexy-arrenobensole. —	
Homologe and lateners	152
s) Azomoverbindungen des ortho-Phenylandismins	169
A). Umymmetrische Arseneverbindungen	1.6
Die sekundären Arsinyerbindungen	164
1. Sekundike Amine	164
9. Sekundare Halogenaraha	184
8. Bekundire Androxyle und -kydroxyde	167
4. Bekundire Andreampilde,	168
5. Sakundiku Aministhalogenida	
6. Sekundira Aminilaren	171
e) Mit Kohlenwanskoffrenken.	171
b) Mit substitutaries Kohlenwassenstoffresien	
a) 16h Rikograppen	
f) Mit Aminograppen	178
7) Mit Hydroxylgrappen  9) Mit Carbexylgrappen	170
7) Mil Carbanylgrappen	120
A	161
7. Bekundire Amindisulfda, -irisulfda und Thioaminstaren	100
8. Sekundhre Amiayurbindungen mis verdoppeltem Axionatom, Teixt-	

#### Inhalt

Tabelle 14: Feiteromatimbe, tartilre Arche		_	18
5) Mis ner erungilischen Badikalen			
Tabelle 15: Honologe, tartifice Areine			
b) Mit submittednice Kehlenwassentoffresten			
a) Mit Ritro and Assingrappes	•	Ċ	19
β) Mis Alkylenygruppen			19
7) Mis Carbonylgrappen			19
2. Tertifire Arsindihalogenide, -perhalogenide und -oxybalogenide			19
a) Mit Kohlerwassentoffresten			19
a) Mis fetten und szymatischen Radikulen		•	19
Tubelle 16: Teritire fetiarunatische Arsindibalogenide und	•		TO
halogarita			194
6) Mis aromatischen Radikalen	• •		190
Tabelle 17: Homologa, tartifire aromatische Arstadibaloganida	•	•	1 1
· · · remain 11: triminale mance management variations desired	, -pe		
halogenide und -exphalogenide b) Mit exhaltzerten Kehlerwassenioffreden	•		19
	•	•	900
a) Mit Mitrogruppen , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		•	900
f) lift Carbonylgrappen	•	•	901
8. Terifire Arsialydroxyde und -oxyde	•	•	200
a) Mile Kohlenwassentioffresten	•	•	206
Tabelle 18: Homologe, tartiare Arrinhydroxyde und -oxyde	•	•	204
b) Mis substituturium Kohlenvanensinfrasion	•	•	901
a) Mis Riscograppen	•	٠	208
β) Mis Aminograppen	•	•	901
y) Mit Bullograppen	•	•	107
1) Mis Oerboxylgroppen	•	•	908
Monocarbonalaran, Disarbonalaran, Tricarbonalaran, T	okra	-	
and Polyon-bonelisms	٠		200
e) Terretre Architecyda mit kromphilecturum Rhamysian	_	•	911
4. Turtilira Arainsulfide			211
a) Mit Kohlenwasenioffreien.	•	٠.	811
o) an arbaitelactan Kohlaswanian kalain			114
V. Die quarthren Arsinverbindungen, Arsoniumverbindun			914
4) All Kohles vanarskof region	_	-	914
a) and an experimental Contemporaries resident	_		918
a) Halogeniatis American variationaries			81H
P) Antonia verbied warm with Pile bereitstein			910
7) AND THE PROPERTY AND AND SECTION AS A SEC	_	_	010
e) Alconsinverbindengen adt Cavarranen			916
Tabella IVI Hemologa Aramiaavarbiaduseen			-
a) Araminavarbindungan initi Carbunyigrappan, Amenbelaine	•	•	904 904
L. ALTERIAL PROPERTY OF LANGUAGE ASSESSMENT	•	•	228
Lakinghing	•		

#### Abkürzungen im Texta,

haw. - besiehungsweise. OL = cites. D. = Dichta.  $D^{an} = Disking bal 98^a$ . Hig. = Helogen. n. - narmal. O. - Balta. Bd. = Siedspunkt. Bel. = Siedepunki unter 755 mm Druck. Am. = Sehmelapenki, s. d. = siebe diese (a, a). spes. Gew. — specificales Gewicki. teri. - terilir. u. ff. = und folgunds. Verb. - Verbheime. val. = vargicishs. Am, - American chamical Journal, Ar. - Archiv der Pharmasia. A. - Liebigs Asinalan der Chamie (und Pharmanie). A. Spl. - Amales-Supplementhand, B. - Berickin der deutschen ehendenben Genellechaft. Character Zenicalbleit. Cl. r. = Comptes rendus des afances de l'académie des selences. Obsert, Zie. - Chandley-Zeitene. Dies. = Disperiation. D.R.P. = Deutsches Raiche-Paisni. Rogi. P. - Englishes Paint, J. - Jahrenbericht über die Fortschritte der Chamie. J. pr. - Journal für praktische Chemie.  $P_cAnm. = Patentagrandone.$ Rep. Chen, - Repertorium der Chandley-Leitung. Son - Journal of the chemical Society. Z. f. physik. Ob. = Seitschrift für physikalische Chancie.

#### Berichtigungen.

8. 202, Zeile 10 von oben: Dienzbery-kriphenyl-szeindishlerid sinis Dienzbery-kriphenyl-szeinezyd.

19 Phonyliolylbonomologians-thylesis-chlorid statt
Phonyliolylbonomologian-chlorid.

S. 205, Tabella 18: Nacheniragen: Tri-(2, 4,6-irimethylphanyl)-aminotyd,

(C.H.;),AsO, Sec. 208—204°, son den Ozychlorid oder Dibromid mit allmhelischen Kall, Mishaelis, A. 221, 240.

#### Einleitung.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der organischen Arsenverbindungen. Eintellung und Nomenklatur.

Denkt man sich im Arsenwasserstoff, AsH, die Wasserstoffatome der Reihe nach durch Alkyle oder Aryle erseist, so erhält man Verbindungen, die in Anlahmung an die in analoger Weise aus dem Ammoniak, NH<sub>3</sub>, entstahenden Amine als Arsine bezeichnet werden. Es entsprechen sich also:

BAcH <sub>e</sub>	REH.
Monosityl(aryl)-	Monosikyi(szyi)-
arsh	szeis
B_AaH	B <sub>e</sub> NH
Dialkyl(szyl)-	Dialkylezyi)-
agska	sania
B <sub>o</sub> As	R <sub>e</sub> N
Trisikyi(aryi)-	Trialkyi(azyi)-
arsin	azeta

In demelben Weise, wie die tertiltren Amine in quartitre Ammoniumverbindungen, können auch die Trialkyl(-eryl)emine in Arsonium verbindungen übergehen:

> B<sub>a</sub> AaJ Arminindedid

R<sub>a</sub>NJ Quartiere Ammonium jodid

Nun bestist jedoch das Arsen im Gegenesis sum Stickstoff einen mehr metallischen Charakter, es zeigt die Neigung, seine nicht an Kohlenstoff gebundenen Valensen durch negative Elemente, wis Halogene, Sanarstoff, Schwefel, abstattigen. Bedenkt man, daß hierbei das Arsenstom sowohl dreiwertig als fünfwertig figurieren kann, so beim man sich ein Bild. machen von der großen Fülle von Kompinationen, die sich ein Bild. machen von der großen Fülle von Kompinationen, die sich den eigentlichen Arsinen anschließen. Und doch ist der Kreis der Möglichkeiten damit noch nicht geschlomen. He treien weiter Substanzen auf, die sich von einem verdoppelten Arsenstom ableiten; man kennt bisher zwei dererlige Typen, denen die Symbole

**-∆==**ƥ-

Bertheim, Rosdonk for errodelen Armewskielunge.

sugrande liegen. Alle diese Körper nun kann man unter dem allgemeinen Namen "Arsinverbindungen" susammenfassen. Sie lassen sich eintellen in primäre, se kundäre, tertiäre, quartäre Arsinverbindungen, je nach der Ansahl der Kohlenstoffreste, die mit einem Ansanztom verknitzlis sind; die vom Symbol —As—As— abgeleitete Substans

gehört else zu den primären Aminverbindungen, weil die Proportion besteht:

Ansahl der Haddkale 
$$= \frac{2}{2} = \frac{1}{1}$$
.

Die höchste Ansahl von Kohlenstoffrasten, die ein Azematom zu binden vermag, ist theoretisch fünf; ein einziger Vertreter dieser Klasse, das Pentamethylarsin (OH<sub>e</sub>), As, ist tatetchlich bekannt.

Die Nomenklatur der Areinverbindungen ist einfach und ergibt sich meist ohne weiteres aus der Konstitutionsformel. Die primären Verbindungen, die sich vom Symbol

shleiten, werden sie Arsenoverbindungen beseichnet, well sie in ihrem Bau den Asoverbindungen entsprechen:

Mine Bemerkung ist weiter en machen betraffe der se kund ihren Verbindungen. Des in diesen auftretende Radikal

wird in der Methylreihe (R=OH<sub>2</sub>) Kakodyl<sup>2</sup>) genannt und danzoh der Name der meleten Dimethylszeinkürper gebildet, z. R.

Biswellen wird diese Art der Beseichnung auch auf die homologen und die erometischen sekunderen Verbindungen ausgedehnt:

Kakodyl schlechtweg heißt auch das vom Doppelatom =As-As=
abgelaitete Tetramethyldiarein

$$(OH_a)_*A_a-A_a(OH_a)_*;$$

Diese Beseichnung, vom grieckischen temblije, stinkend, abgeleitet, wurde von Bernelius vorgeschiegen in Askeitracht der Ruferst untegenehmen Eigenschaften des freien Kakedyle.

man hat hier den historischen Namen beibehalten, obwohl es nach den Ergebnissen der späisren Forschung richtig "Dikakodyl" heißen militie. Analog spricht man von Phenylkakodyl=Tetraphenyl-diarsin

 $(O_aH_a)_aA_b-A_b(O_aH_a)_a$ .

In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Typen der organischen Arsenverbindungen mit den ihnen aukommenden Benennungen ausammengestellt.

#### Grundformen der erganischen Arsenverbindungen. [R = Alkyl, Aryl, Aralkyl; Ol allgemein für Halegen.]

Tabelle L

Wertig- telizate fo den An	Andre	(hlorunine Arsinshlorida	Andnoxyda	Azrinsulfida	Variabi dangun mib verdeppeltam Assumton
	P	rimāre Areiz	verbindung	en.	
Malt	RAsH <sub>e</sub> Monoslkyl- (azyi)szen	RAsCI, Monoslkyl- (sryl)shloratsin	HAsO Monoalkyl- (atyl)- areleoxyd	RAnii Monosikyi- (aryi)- aminosiid	RADEAIR Armeo- verbinding
ANY		RAsCl, Monosikyl- (szyl)azma- tstrachlorid	BAs(OH), Monosikyi- (aryi)- arehelere	RAM, Mencelkyl- (aryl)- amindiaddd	
	80	kundlre Are	inverbindus	igez.	
Ye <sub>III</sub>	P_AsH Disilityl- (aryl)arsin	R_AnCl Dialkyl(aryl)- chlorardn [Kakodyl- chlorid]	(R_As)_() Distliys(aryi)- arainoxyd [Kakodyloxyd]	ArabasalM.	H.As—AsR <sub>t</sub> Teirnalkyl- (aryl)diamin [Kahodyl]
Δa¥		R.AsCl. Dislkyl- (asyl)amin- icislimid [Kalmdyl- icishlocki]	B_AsO(OH) Dialityliasyl)- atumalare [Kakodyl- mlare]	(B.4a),B. Dialkyi(asyl)- assimilasi (Kalcodyi- disalfid)	
		Pertiķre Arai:	verbindun	ren.	
<b>Me¥</b>	R.As Trialkyl- (scyl)azata		٠,		
A.Y		B.AsCl., Triallys- (aryl)arela- dishlorid	H_AsO Trialkyl(szyi) aminuzyd	R.Asij Trinityi- (azyi)- arahasifid	

Wertig- kellesters den An	Arakao	Ohloranine Aranohlorido	Andronyda	Azdaulfida	Verbin- dungen mit verdoppeliem Amenatom	
Quaribre Areinverbindungen.						
A <sub>2</sub> Y		H.AsGl Tetraslkyl- (alkylazyi) arstadum- ohlorid	R.As(OH) Telemalkyl- (alkylasyl) armonima- kydroxyd			
	Q	uintlen Arsi:	verbindung	0 IL.	4.5.51	
<b>₽</b> •	(CH <sub>2</sub> ), As Perisunsthyl- amin				]	

### Arsinverbindungen der Fettreihe.

Die Areinverbindungen der verschiedenen Klassen eind durch mennigfallige Reaktionen untereinander verknüpfi, die für die Synthese von fundamentaler Bedeutung sind. Denn viels Glieder der Reihe werden nicht direkt, d. h. ausgehend von anorganischem oder anorganisch gebundenem Arsen, syntheticiert, sondern auf dem Umwege über suver dargestellts, andere Arsinverbindungen erhalten. Um diese Verhältnisse klar zu überblieken, möge hier, für die Fettrelhe, der Beschreibung der einselnen Körper eine Zusammenstellung der wichtigsten Synthesen sämtlicher Haupttypen vorangeseist werden. Dabei sollen die schen angedentsten ahemischen Vergünge, die von einer Arsinverbindung zu einer neuen führen, als Uebergungsreuktionen beseichnet werden. Sie können sich abspielen einmal swiechen Substangen mit gleicher Alkylashl dedurch, daß Verfinderungen an der Amengruppe vor sich gehen, sei es ohne Valenswechsel des Amenstome, sei es unter gleichzeitigem Valenswecheel. Bine sweite Kategorie von Uebergangereaktionen führt von Verbindungen mit niederer Alkylsahl su solchen mit höherer, oder umgekehrt von Körpern mit höherer Alkylsahl su solchen mit niederer.

Zusammenstellung der wichtigsten Synthesen aliphatischer Arsinverbindungen.

A. Dirakte Synthesen, anogehend von anorganischem oder anorganisch gebundenem Arsen.

#### L Primers Verbindungen.

a) Primere Helogenersine können durch Hinwirkung von Arsentrichlorid auf Queckeilberdielkyl erhalten werden:

AsOl, + (O,H,),Hg = (O,H,)AsOl, + O,H,HgOl.

b) Primere Arsinseuron entstehen in Form ihrer Natriumsalse gans allgemein durch Binwirkung von Trinstriumersenit auf Halogenalkyle:

 $AaO_aNa_a + BJ = BAaO_aNa_a + NaJ.$ 

II. Sekundare Verbindungen.

Durch Destillation von Arsentrioxyd mit emigraturem Kalium resultiart im wesentlichen Kakodyloxyd:

 $\Delta a_3 O_3 + 40 H_4 \cdot 000 K = [(0 H_2)_2 \Delta a]_2 O + 2 K_1 0 O_4 + 2 0 O_4.$ 

III. Tertibre Verbindungen.

a) Aus Arsennstrium und Jodmethyl bildet sich (in geringer Mange) Trimethylsrein:

 $AnN_{a} + 8OH_{a} = (OH_{a})_{a}Aa + 8NaJ.$ 

b) Tertiare Arsine werden durch Einwirkung von Zinkalkyl oder Magnesiumhalogenalkyl auf Arsentrichlorid erhalten:

$$2 \text{ AsOL}_{1} + 3 \text{ R}_{2} \text{ Zn} = 2 \text{ R}_{2} \text{ As} + 3 \text{ ZnOL}_{2}.$$

$$AsOL_{1} + 3 \text{ OH}_{2} \text{ MgJ} = (OH_{2})_{1} \text{ As} + 3 \text{ OlgJOL}_{3}.$$

#### IV. Quarture Verbindungen.

a) Hauptprodukt der Minwirkung von Jodnsthyl auf Arsennatrium ist Tetramethylarsonium jedid:

$$\Delta = N_{s_a} + 4OH_aJ = (OH_a)_a\Delta sJ + 8N_{sJ}.$$

b) Durch Erhitzen von elementarem Arsen mit Jodalkyl entstahen Doppelverbindungen aus Tetraalkylarsoniumverbindungen mit Arsentrijodid:

$$9 \text{ As} + 4 \text{ OH}_{\text{s}} \text{J} = (\text{OH}_{\text{s}})_{\text{s}} \text{AsJ}_{\text{s}}, \text{ AsJ}_{\text{s}}.$$

o) Hirhitat man, an Stalle von elamenterem Amen, Arsenlegierungen mit Jodelkyien, so werden, analog b), Doppelsalze der Tetraalkylarsoniumjodide erhalten, z. B. (OH<sub>2</sub>),AsJ, ZnJ<sub>2</sub> oder (OH<sub>2</sub>),AsJ, OdJ<sub>2</sub>. In der gisiehen Weise reagiert auch Arsenquecksilber:

$$A_{a_{1}}Eg_{a} + 8RJ = 2[R_{b}A_{a}J, EgJ_{a}] + EgJ_{a}.$$

B. Uebergengerealthonen zwischen Verbindungen mit gleicher 1) Alkylanhl.

I. Ohne Valenawechsel des Arsenatoms.

<sup>&</sup>quot;) Unter "gleicher Alkyluchl" wird verstanden, daß diejerige Assahl Alkyle, die auf ein Amenatom kommen, die gleiche bleibe.

a) Erests von Halogen durch Sauerstoff (baw, Hydroxyl),

1. Primitre und sekunditre Halogenarsine geben mit Alkalian die entsprechenden Oxyde:

$$OH_aA_bOl_a + Ne_bOO_b = OH_aA_bO + 2NeOl + OO_b$$
.  
 $2(OH_a)_aA_bOl + 2KOH = [(OH_a)_aA_b]_O + 2KOl + H_aO$ .

2. Kakodylarichlorid reagiert schon mit Wasser nach der Gleichung:
(OH.).AsOL + 2 H.O = (OH.).AsO. OH + 8 HOL

8. Die quarturen Arsoniumhalogenide geben mit feuskiem Silberoxyd die entsprechenden Hyroxyde:

$$R_u AnHig + Ag(OH) = R_u An(OH) + AgHig.$$

b) Breeis von Sanamioff durch Halogen.

1. Die primitren und sekundkren Arainoxyde geben mit Halogenwasserstoffskuren die entsprechenden Halogenarsine:

$$OH_1AnO + 2HJ = OH_2AnJ_1 + H_2O.$$

$$[(OH_2)_2AnJ_1O + 2HOI = 2(OH_2)_2AnOI + H_2O.$$

2. Kakodylskure gibt mit Phosphorpeniachlorid Kakodyltrichlorid:

$$(OH_a)_a A_B O \cdot OH + 2 POl_a = (OH_a)_a A_B Ol_a + 2 POOl_a + HOL$$

8. Die quartitren Arsoniumhydroxyde werden durch Halogenwassensioffskuren in die enisprechenden Arsoniumhalogenide übergeführt:

 $R_a A_a(OH) + HHig = R_a A_a Hig + H_a O_a$ 

- c) Brests von Halogen oder Bauerstoff durch Schwefel
- 1. Die primiten und sekundären Halogenaraine, sowie die sugehörigen Arainoxyde gehen durch Schwefelwasseratoff in die enisprechenden Sulfide über:

$$OH_{a}A_{a}OI_{a} + H_{a}S = OH_{a}A_{a}S + 2HOI_{a},$$
 $OH_{a}A_{a}O + H_{a}S = OH_{a}A_{a}S + H_{a}O.$ 
 $2(OH_{a})_{a}A_{a}OI + B_{a}(SH)_{a} = [(OH_{a})_{a}A_{a}]_{a}S + B_{a}OI_{a} + H_{a}S.$ 

2. Die primären und sekundären Arsinsburen, sowie die tertibren Arsinoxyde warden durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden (höheren) Sulfide übergeführt:

$$\begin{array}{c} RA_{2}O_{1}H_{0}+2H_{2}S=RA_{2}S_{1}+3H_{0}O.\\ (OH_{1})_{1}A_{2}O_{1}M_{0}+2H_{2}S=(OH_{1})_{1}A_{2}S_{1}M_{0}+2H_{2}O.\\ R_{1}A_{2}O+H_{2}S=R_{1}A_{2}S+H_{1}O. \end{array}$$

d) Radikalvardoppalung.

Kakodylehlorid geht durch Behandeln mit Zink in Kakodyl äber:

 $2(OH_a)_a AaOI + Zn = (OH_a)_a Aa - Aa(OH_a)_a + ZnOI_a.$ 

II. Uebergangereaktionen swischen Verbindungen mit gleicher Alkylzehl, mit Valenswechtel des Arsenstoms, und swar

- a) unter Uebergang des Arssnatoms vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand.
- 1. Anlagerung von Halogen an die primären und sekundären Halogenarsine, sowie an die tertiären Arsine:

$$\begin{aligned} & \text{OH}_2\text{AsOl}_3 + \text{OI}_2 = \text{OH}_2\text{AsOl}_4. \\ & (\text{OH}_2)_2\text{AsOl} + \text{OI}_3 = (\text{OH}_2)_2\text{AsOl}_2. \\ & \text{R}_2\text{As} + \text{HIg}_3 = \text{R}_2\text{AsHig}_2. \end{aligned}$$

2. Oxydation der primitren und sekundiren Arsine, Halogenareise, Arsinoxyde, Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom au den entsprechenden Arsins Euron:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_1 \Delta_0 O + H_1 O + O = \text{CH}_1 \Delta_0 O (OH)_2. \\ \text{C}_2 H_2 \Delta_0 OI_2 + 2 H_2 O + O = O_2 H_2 \Delta_0 O (OH)_2 + 2 HOL \\ [(OH_2)_2 \Delta_1]_0 O + H_1 O + O_2 = 2 (OH_2)_2 \Delta_0 O OH. \end{array}$$

8. Anlagerung von Sauerstoff oder Schwefel an die tertikren Arme:

$$R_1As + 0 = R_2As0.$$
  
 $R_1As + 8 = R_2As8.$ 

4. Anlagerung von Schwefel an (niedere) Sulfide:

$$[(OH_a)_a A_a]_a B + B = [(OH_a)_a A_a]_a B_a$$

b) Mit Uebergang des Amenatoms vom fünfwertigen in den dreiwertigen Zestand.

Reduktion der primitten und sekundiren Archeituren:

1. Zu Arsinen (mittels nauderenden H):

$$OH_2ABO_2H_2 + 8H_3 = OH_2ABH_2 + 8H_2O_3$$
  
 $(O_2H_{11})_2ABO_3OH + 8H_2 = (O_2H_{12})_2ABH_4 + 8H_2O_3$ 

2. Zu Halogenersinen und Arsinoxyden:

$$OH_aAaO_aH_a + POI_a = OH_aAaO_a + HPO_a + HOI.$$
  
 $OH_aAaO_aH_a + SO_a = OH_aAaO + H_aSO_a$ 

$$8(0H_a)A_bO(0H) + 4POI_a = 8H_bA_bOI + P(0H)_a + 8POOI_b$$

 $2(OH_a)_s A_B O(OH) + 2P(OH)_a = [(OH_a)_s A_B]_s O + 2OP(OH)_s + H_s O.$ 

8. Zu Arsinverhindungen mit verdoppeliem baw. vervielfachtem. Redikal:

$$[0H_1A_2O_2H_2]_2 + [3H_2]_2 = [0H_2A_2]_2 + [3H_2O]_2$$
.

O. Uebergangsreaktionen swischen Verbindungen mit ungleicher Alkylashi.

L Usberführung alkylärmerer in alkylreichere Verbindungen:

a) Usbergang primarer und sekundarer Arsine in quartare Arsoniumverbindungen durch Einwirkung von Halogenalkyl:

$$OH_aAaH_a + 8OH_aJ = (OH_a)_aAaJ + 9HJ.$$
  
 $(OH_a)_aAaH + 9OH_aJ = (OH_a)_aAaJ + HJ.$ 

b) Uebergang primarer und sekundarer Halogenarsine in tertiare Arsine durch Minwirkung von Zinkalkyl:

$$OH_aAsJ_a + (O_aH_a)_aZn = OH_a(O_aH_a)_aAs + ZnJ_a.$$
  
 $2(OH_a)_aAsJ + (O_aH_a)_aZn = (OH_a)_aO_aH_aAs + ZnJ_a.$ 

o) Hinwirkung von Halogenalkyl auf Kakodyl, wobei Kakodylhalogenid und ein quartares Arsoniumhalogenid enistaht:

$$[(OH_a)_aA_B]_a + BRJ = (OH_a)_aA_BJ + (OH_a)_aR_aA_BJ$$

d) Uebargang eines primären Arsinoxyds in eine sekundäre Arsineliure:

$$OH_aAsO + 2NsOH + OH_aJ = (OH_a)_aAsO . ONs + NsJ + H_aO.$$

e) Usbergang eines sekundEren Arsinoxyds in ein tertiEres Arsinoxyd:

$$[(OH_a)_aAa]_aO + 2OH_aJ + 2NaOH = 2(OH_a)_aAaO + 2NaJ + H_aO.$$

f) Usbergang tertiarer Arsine in quarture Arsoniumverbindungen:

$$(\mathbf{OH_a})_{\mathbf{a}}\mathbf{A}_{\mathbf{a}} + \mathbf{OH_a}\mathbf{J} = (\mathbf{OH_a})_{\mathbf{a}}\mathbf{A}_{\mathbf{a}}\mathbf{J}.$$

g) Bildung von Pentamethylarsin aus Tetramethylarsoniumjodid:

$$2(OH_a)_a AaJ + (OH_a)_a Zn = 2(OH_a)_a Aa + ZnJ_a$$

II. Ueberführung alkylreicherer in alkylärmere Verbindungen.

a) Uebergang quartarer Arsonium verbindungen in tertiare Arsine:

b) Usburgang cines sekundären Arsintrihalogenids in ein primäres Halogenarsin

$$(OH_a)_aAaOI_a \xrightarrow{bal 40-a0} (OH_a)_aAaOI + OH_aOI.$$

o) Usbergang einer primären Arsinverbindung in eine alkylfreie, anorganische Arsenverbindung:

#### I. Die primären Arsinverbindungen.

#### 1. Primare Arsine.

Methylarsin, CH\_AsH\_s, entsteht durch Reduktion von MethylarsinsEure, OH\_AsO\_sH\_s, mit amalgamiertem Zinksianb und Salaskure in Alkohol.

Mittale festen Kohlendionyds verdichtet, bildet ee eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, kakodylartigem Gernek; Sd. 12. He ist nicht selbetentsündlich, jedoch sehr leicht onydabel, wobei Methylars in oxyd, OH, AsO, bzw. Methylars inskure entstehen. In Alkohol, Asther, Schwefelkohlenstoff ist Methylars in jedem Verhältnis löslich, in Wasser löst es sich sehr wanig. He beslitt kaum besische Eigenschaften und ist sehr giftig [Palmer, Dehn, B. 84, 8594; Dehn, Am. 88, 120; 40, 117].

In analoger Weise wurden aus Aethyl- bew. Propylarsinskuro die Homologen erhalten:

Ashylarsin, C,H,AsH, Sd. 86°; D. 22 1,217 [Dehn, Am. 83, 143; 40, 118].

Propylarsin, O.H.AsH. [Am. 40, 118].

#### 2. Primare Halogenaraine.

Methylarsindichlorid, Methyldichlorarsin, CH, AsCI, bildes sich aus Kakodyltrichlorid bei 40-50° unter Abspaltung von Ohlormethyl:

 $(OH_a)_a A_a OI_a \rightarrow OH_a A_a OI_a + OH_a OI$ 

[Basyer, A. 107, 268], former and Dimethylarsin,  $(OH_0)_2$ AsH, and Ohler, websit wahrscheinlich  $(OH_0)_2$ AsOl and  $(OH_0)_2$ AsOl, als Zwischenprodukte auftreien [Dehn und Wilcox, Am. 85, 16].

Mindlich kann man nach Auger [C. r. 142, 1152] Phosphorizichlorid auf Methylersinsaure einwirken lassen:

Mothylarsindichlorid stellt eine farhlose, an der Luft nicht ranchende Flüssigkeit dar, die von Wasser nicht sänsitzt wird; Ed. 188°.

Methylersindijodid, Methyldijodersin, OH, Asl, wurde suemt von Basyer am Methylersinoxyd, OH, AsO (s. d.), und Jodwasserstoffsture [A. 107, 286], später von Klinger und Kreutz aus dem Tetrajodid, OH, Asl, durch Behandlung mit schwefliger Sture erhalten [A. 249, 152]. Zu seiner Dambellung verführt man ühnlich, indem man auf Methylersinsture bei Hegenwart von überschüstiger Sels-

sture Jodkalium und schweflige Sture einwirken läßt [Auger, O. r. 142, 1151]. He bildet lange, gelbe, glänsende Nadeln (aus Alkohol) vom Sm. 25°; oberhalb 200° verfittehtigt es sich unsarretzt. Löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, Asther und Schwefelkohlenstoff.

Aethylarsindichlorid, Aethyldichlorarsin, CH<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>. AsCl<sub>2</sub>, ist durch direkte Synthese suginglich; es entsieht beim Zusammenbringen von Arsentzichlorid und Quecknilberdikthyl nach der Gleichung:

$$AsOl_{\bullet} + Hg(O_{\bullet}H_{\bullet})_{i} = (O_{\bullet}H_{\bullet})AsOl_{\bullet} + O_{\bullet}H_{\bullet}HgOl.$$

Schwach obstartig rischande, farhlose Flümigkeit vom Sd. 150°, von haftiger Reiswirkung auf die Haut sowie die Schleimhäute der Angen und der Nase; bewirkt eingestmet Atamnot, Ohnmacht und lange andeuernde Lähmung und Gefühllosigkeit der Extremitäten. In Wasser ist en ziemlich löslich, mit Alkohol, Asther, Bensol in jedem Verhältnis mischber [Le Ooste, A. 208, 88—84].

Asthylarsindibromid, Asthyldibromarsin, C.H.AsBr. Asquimolakulars Mengen von Asthylamin und Brom rengieren in Astherlieung nach der Gleichung:

$$O_nH_aAaH_a + Br_a = O_aH_aAaBr_a + H_a$$

Die Umsetzung verläuft jedoch nicht glatt; nebenher entsteht ein Etherunlöstlicher, brauner Kürper. Das Bromarsin bildet ein Oel vom Sd. 193°. Vereinigt sich mit Platinahlorid zu der Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsBr<sub>2</sub>,PtOl<sub>2</sub>, gelblichweißen Kristallen [Dohn, Am. 40, 108—109].

Apthylarsindíjodid, Aethyldijodarsin, C.H. Asj, kann spalog dem Bromarain aus Aethylarsin und Jod erhalten werden [Dehn, Am. 40, 106]. Eintsteht ferner aus Dikthylarsinjodid und Jod nach der Gleichung:

 $(Q_1H_2)_1AsJ + J_1 = [(Q_1H_2)_1AsJ_2] = Q_1H_2AsJ_2 + Q_1H_2J_2$  [Oshours, A. 116, 867].

#### 8. Primare Arsinoxyde und Arsinmonosulfide.

Methylarsinoxyd, CH<sub>2</sub>AsO. Basyer erhielt die Verbindung aus dem Dichlorid, CH<sub>2</sub>AsOl<sub>2</sub>, durch Behandeln mit Kaliumkarbonat [A. 107, 281]. Der Bildung des Arsinoxyds aus dem Arsin und Luftsanerstoff wurde bereits oben gedacht. Zur Darstallung reduziert man nach Auger methylarsinsaures Natrium mit schweftiger Saure, bringt die Lösung unter Sodasmesta zur Trockne und extrahiert des Produkt mit Bensol [C. r. 187, 926]. Oder man geht von fertigem Methylarsindijodid, CH<sub>2</sub>AsJ<sub>2</sub>, aus und kocht es in Bensollösung mit trockmer Soda, his Butfürbung eingetreten ist [Auger, C. r. 142, 1152]. Farblose Kristalle, die bei 95° schmähzen. Des Oxyd ist in Wasser löslich, mit Wasserdämpfen eiwas flüchtig und zersetzt sieh beim Destilliszen.

Methylarsinsulfid, OH, AsS, entsteht and dem Dichlorid, OH, AsCl, und Schwefelwasserstoff [Baeyer, A. 107, 279], ebense aus dem Oxyd. He bildet Hillitchen oder kleine Saulen vom Sm. 110°, die sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol und Asther, gar nicht in Wasser lüssen.

Acthylarsinsulfid, C.H.AsS, scheins sich bei der Binwirkung

von Schwafel auf Aethylarein en bilden:

$$C_1H_2A_2H_3 + S_3 \Rightarrow C_1H_2A_2S + H_2S$$

[Dehn, Am. 40, 110].

#### 4. Primare Arsinteirahelogenide.

Methylarsintetrachlorid, OH, AsCl. Zur Darstallung behandelt man des Dishlorid bei - 10° mit Ohlor:

$$OH_aA_BCI_a + OI_a = OH_aA_BCI_a$$

Das so exhaltene kristallisierte Tetrachlorid surfult schon bei 0° nach der Gleichung:

 $OH_*A_*Ol_* = OH_*Ol + A_*Ol_*$ 

[Basyer, A. 107, 274].

Methylarsintetrajodid, CH,AsJ, soll durch Versetzen einer konsentrierten Lüsung von methylarsinsaurem Natrium mit starker Jodwansentoffsture, Anfachmen der Abscheidung in Asther und Verdunsten des letzteren als Oel erhalten wurden, das bei langem Stehen zu rothraumen, sechsseitigen Tafeln erstarri [Klinger, Kreuts, A. 249, 152].

#### 5. Primare Arginsauren.

Methylarsinskure, (H.AsO(OH), der Typus der primkren Aminekuren, wurde von Basyer durch Behandlung von Methylarsin-dichlorid, OH.AsO, mit überschünzigen Silberonyd, oder von Methylarsinoxyd mit Quecksilberonyd, Ueberführung ins Beriumesla und Zerlegung des letzteren durch Schwefalskure gewonnen [A. 107, 289]. Eine "direkts Synthese" der Sture bew. ihrer Salze fand G. Meyer [B. 16, 1440]; er ließ auf Trinskriumersenit Johnsthyl in wieszig-alkoholischer Lösung einwirken. Dabei entsteht in guter Ansbeute methylarsinsaures Natrium nach der Gleichung:

$$\Delta s O_p N s_n + O H_n J = O H_n \Delta s O_n N s_n + N s_n J$$
.

Zur Erklitung des Vorgangs, der ein Seitmettick zur Bildung der Bulfosiuren ans Alkalisulfit und Halogenalkyl darstellt, kann man annehmen, daß des Trinstriumsremit nach einer tentomeren Formel

resgiors, oder aber daß sunlichet Jodmethyl angelagert, dann Jodnatrium abgespelten wird:

$$\begin{array}{c}
OH_{a} & ONa \\
AsONa & \rightarrow OH_{a}AsO(ONa)_{a} + NaJ, \\
ONa
\end{array}$$

Durch diese "Meyersche Reaktion", die späier von Klinger und Kreuts [A. 249, 149] und von Dehn [Am. 38, 186] modifiziert wurde, ist das methylareinesure Natrium leicht sugänglich geworden; da es überdies im Handel ist (vgl. unten), so kann es haute sweckmäßig sur Darstellung sämtlicher übriger Methylarsinverbin-

dungen benutzt werden.

Die Methylaminelure, die endlich auch noch aus dem Methylamin durch Oxydetion entstahen kann [Palmer und Dehn, B. 84, 8597], bildet nach Dufet [C. 02, II, 1498] monokline, his mahrere Zentimeter lange, nach der Bezie entwickelte und spaltbare Tafeln (Sm. 161"). Sie löst sich leicht in Wasser zu einer stark seuren Flüssigkeit, und swar lösen sich 82,9 Telle in 100 Tellen Wasser von 22° [Dehn, Mc. Grath, 0, 08, I, 1601]. Mis Schwefelwasserstoff entsteht Methylars indisulfid. OH. AsB. Die ammoniakulische Lüsung der Säure gibt mit Magnesiamischung in der Kulte beine Fallung; erst beim Erhitsen fallt ein Kladerschlag aus, der das Magnesinmank (also nicht Magnesinm-Ammoniummis) der Sture darstellt. Des gleiche Verhalten zeigen weitzus die meisten primtren Ammeturen (auch die aromatischen); die Reaktion kenn also su ihrem Nachweis dienen, ferner zu ihrer Hrkennung neben Arsensture und Trennung von der letzteren. [Vgl. Dehn, Am. 88, 199; Dehn, Mc. Grath, C. 06, I, 1601.] Zu diesem Hude verseizi man die (nicht zu konzentrierte) ammoniakulische Lösung mit Magnesiamischung: ein Niederschlag zeigt die Gegenwart von Areensture an. Nach längerem Stahen in der Kälte filtriert man und erhitzt das Filtrat zum Sieden; tritt dabei Fallung ein, so int primatre Aminature sugegen.

Auch mit Calciumehlorid gibt die ammoniakalische Lösung der Methylamineture, sowie sahlreicher anderer primitrer Arsineturen, sest

beim Hrwitzmen einen Riederschlag des Culciumsalten.

Von den Salzen der Methylarsinsture ist bei weitem am wichtigsten das Dinatriumsalz, CH<sub>3</sub>AsO<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Seine Dazsiellung aus Natriumsresnit und Jodmethyl wurde bereits oben erwähnt. He bildet sin weißes Krietallpulver, wenig löstich in Alkohol, leicht löstich in Wasser mit alkulischer Resktion. Des Salz ist heute im Handel zu haben, da es, tailweise unter dem Namen "Arrhenal", medizinische Verwendung gefunden hat; es dieut als Ermit für anorganische Arsenpröparate bei

Hanthrankheiten, Malaria etc. [Gautier, C. r. 184, 829; vgl. auch Mouneyrat, C. r. 186, 696, 882. — D'Emilio jun., C. 02, H. 1277.] Hier ist such das "In es ol" zu neunen, das sus Squimolekularen Mongon Mothylarzinekure und Queckullberselioylat hergestellt und in Wasser leicht löslich ist [Frey, Berliner klin. Woehenschr. 1911, 1171].

Mit der Zusammensetzung der Nahriemmethylaminate sowie Methoden sa seiner tilrimetrischen Bestimmung beschilftigen eich: Astrue, C. r. 184, 660; Adrian, Trillat, C. r. 184, 1931; über Nachweis und Bestimmung den Arzens im methylaminauren Natzian vgl. Brossani, C. 11, H, 1968; über die Giftigkeit Launey, C. 11, I, 80; über qualitative Besktionen: Vitali, C. 08, H, 1416. Resktionen, Bestimmung: Beugault, C. 08, I, 580 und 07, H, 1116.

Das Menonatriumsals der Methylareinskure, (H\_AsO(OH)(OKs)+8H\_O, wurde durch Eindmeten einer währigen Lösung von Aquimolskularen Mengen freier Sture und Dinstriumsals gewonnen [Astruo und Baud, C. r. 189, 212; ebenda thermochemische Daten über die Katriumsalse). Seine währige Lösung wird durch Alkebel nicht gefüllt; bei 180° verliert es sein Kristallwasser.

Mothylareineaures Magnesium, OH, AsO, Mg, SH, O, kighe weiße Kricialle, leinkt Relick in Staven, selwer in Wasser [Dakn, Am. 88, 186]. Heber die Durstellung wil unter Meikylandgellung.

Mothylarsinsures Calcium, CH<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, existent beim Myblinen von währiger Methyldinsisismarsinsilösung mit Calciumshlorid als krisiallinischer Riederschlag [Klinger und Krouts, A. 249, 180].

Mathylarsinsaures Barium, CH\_AsO\_Ba + 8H\_O, falls am der wähligen Lönung durch Alkshekansis in Madela [Basyer, A. 107, 297].

Kethylersinsauras Silber, CH<sub>0</sub>AsO<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>, am dem Berium- oder Dizairinmals durch salpetsusures Bilber, walke perlamitargitamende Blüttehen [Baeyer, A. 107, 228; Klinger und Kreuis, A. 949, 182].

Bisensulus: Leprince, C. 08, I, 280.

Queskeilberselne: Bich. Meyers Jahrbuch der Chemie, 14, 200 (1904). Alkaloidsalne: Vitali, C. 05, I, 1899.

Dijedmethylarsinskure, (CHJ<sub>2</sub>)AsO(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Durch Hrhitzen von amorphen Arsen mit Jodoform in Gegenwart von Bensol oder Toluci erhielt Auger [C. r. 145, 810] ein schweres, schwarzes Oel, das bei der Oxydation mit Salpeterskure Dijodmethylarsinskure (neben Teirajodkakodylakure) gab. Die Verbindung bildes große, gelbliche, verwitterade Tafaln. Die Alkalianke sind in Wasser Kelich, das Silbertels ist ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Dimethylpyroarsins sure, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Beim Erhitsen im Wasserstoffstrom auf 180° geht die Methylarsinsture unter Wasserverhat in die Pyrosture über:

 $2 \text{ OH}_{\bullet} \text{AsO}(\text{OH}_{\bullet}) = \text{H}_{\bullet} \text{O} + \text{OH}_{\bullet} \text{AsO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{AsO}(\text{OH}) \cdot \text{OH}_{\bullet}$ 

Analog entsteht deren Natziumeals durch Erhiten von Mononatzium-methylaminat. Mit Wesser wird aus den Pyrokörpern Methylarsinature, baw. deren Natziumeals, surdokgebildet [Band, C. r. 189, 411]. Homologe Alkylarsinsturen. Die sur Darstellung der Mothylarsinsture benutste "Mayersche Reaktion" ist weiterer Ausdehnung fühig; erseint man das Jodmethyl durch die homologen Halogenelkyle, so erhält man in bequemer Weise die homologen, primtren Alkylarsinsturen [Dehn]. Von diesen ist die

Achylarsinskure, CH<sub>2</sub>. CH<sub>3</sub>. AsO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, merst 1860 von Catonos (C. r. 50, 1028) durch Einwirkung von Silberoxyd auf Achyldijodarsin, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsJ<sub>3</sub>, erhalten wurden. Sie entsteht ferner nach La Coste [A. 208, 84] durch Behandeln des Achyldichlorusins mit verdünnter Salpetersture. Ueber ihre Darstellung aus Jodkthyl und Kaliumarsenit vgl. Dehn, Am. 88, 189. Die Sture scheidet sich beim Eindunsten ihrer allenholischen Lösung in kleinen farblosen Kristallen ab. 3m. 99,5°. 100 Taile Wasser lösen bei 87° 70 Telle, bei 40° 112 Teile, 100 Teile Alkohol (95%ig) bei 25° 89,4 Teile der Sture [Dehn und Mc. Grath, C. 06, I, 1601]. Unter der Einwirkung von Kaliumpermanganst wird Acthylarsinskure sum Teil vollständig verbrannt, sum Teil in Emigsäure und Arsensture gespalten [La Coste, A. 208, 85].

Acthylarsinsaures Kalium bildet nach La Coste (los, etc.) eine farbloss, strablig kristalliziethe Massa, die an der Lufe begiezig Wasser ansicht und serfielt. Ib ist auch in Alkahol lüslich.

Asthylarsingaures Magnesium, Q.H.A.O.Mg, H.O. in Ferm disses Saless isolisris Dehn [Am. 88, 180] die nach der Mayersahen Reskrien am Jodkinyl und Kalimmansenti gebildete Asthylarsinskure. Die Verbindung scholdet sich in kleinen, langeligen Masses aus und ist in filmen leicht lüslich.

Ashylareinsaures Silber, C.H.AsO,Ag, inicialisiert in gelblishen, perimutisigliasendan Schuppen [La Coute].

Propylarsinskure, CH<sub>2</sub>. CH<sub>3</sub>. CH<sub>4</sub>. AsO<sub>5</sub>H<sub>4</sub>. Dehn erfielt die Skure aus Kaliumarsenit und n-Propyljodid. Aus dem Reaktionagemisch wurde sie in Form des Magnesiumselses isoliert, letzieres durch die berechnete Mange Schwefalskure serlegt und die freie Arsinekure mit Alkohol extrahlert [C. Oc. I, 1601]. Sie bildet Nadeln vom Sm. 195°, die sieh in Wasser und Alkohol lösen, nicht aber in Asther. 100 Telle Wasser lösen bei 26° 48 Telle der Skure. In völlig analoger Weise stellte Dehn [loc. cit.] anch die

IsosmylarsinsEure, C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, dar. Perimuttergiānsands Kristallschuppen; 100 Tella Wasser Lösen bei 28° 0,82 Telle, 100 Tella Alkohol (95%ig) bei 21° 2,20 Tella. Die Sture ist unbalich in Asther; sie schmilst bei 194°, ist unterhalb 240° beständig und serfällt bei vierständigem Erhitsen auf 285° nach der Gleichung:

 $2O_8H_{11}A_8O_9H_4 = 2O_8H_{11}OH + A_8O_8 + H_9O$ [Dehn, Am. 40, 116].

#### 6. Primare Alkylarsindisulfide.

Behandelt man die (saksmure) wäßrige Lösung der Arsinatures mit Schwefelwasserstoff, so erhält men die Alkylareindisulfide, RAsS, als ölige, gelbgefärbte Abscheidungen.

Methylarsindisulfid, OH, AsS,. Galbe, gummiartige Masse, die auch nach längurer Zeit und beim Abkühlen nicht erstarrt, von höchst widrigen Geruch. Sehr sehwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Ohlereform und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner Lösung in Nakronlange wird es durch Säuren wieder abgeschieden, verdünnte Selpstersäure oxydiert zu Methylarsinsture [G. Meyer, B. 16, 1440] Klinger und Kroutz, A. 249, 158].

Nach den älteren Autoren soll sich Methylamindisulfid beim Krhitzen in Arsensulfid und Methylaulfid spelten. Nach Dehn verläutjedoch die Reaktion gemäß der Gleichung:

 $80H_aA_BB_a = (0H_a)_aA_BB_a + A_BB_a$  [vgl. Asthylaraindisulfid].

Das gebildete Trimethylersinsulfid riecht ähnlich wie Mothylsulfid, und dies hat offenber die Veranlassung zu der früheren Auffassung gegeben.

Ueber mothy laulfaraineaures Matrium, OH, AsS, Na, +411, t),

vgl. Launoy, C. 11, I, 80.

Asthylarsindisulfid, CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>AsS<sub>2</sub>. Viaktor, hellgoben (briven sehr unangenehmen Geruch. D<sup>24</sup> 1,88. Löslich in Bensol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Ligroin, gar nicht in Wasser, Alkohol, Asther. Bildet beim Birhitsen auf 195° Tristhylarsinsulfid, (C,H<sub>2</sub>),AsS [Dohn, Am. 88, 188].

n-Propylars indisulfid, O.H.A.S., bildes ein diekes, heligelben Oel vom spezifischen Gewicht 1,8, das unterhalb — 10° zu einer gum-

ration Mass contarrt [Dohn, O. 06, I, 1601].

Isosmylarsindisulfid, C.H., AsS. Hellgelber, visitiess Cel. das such im Kiltegemisch nicht erstaurt und nicht unzersetzt destillierbar ist [Dehn, loc. cit.].

#### Primare Arainverhindungen mit verdoppeltem (baw. verviolfachtem) Araenatom.

Arsenmethyl, viellsicht (OH,As), = OH,As:AsOH, (?). Redusiert men nach Auger [C. r. 188, 1705] Methylaminsture mit Natidum-hypophosphit und Schwefelsture bei Wasserbedtemperatur, so scheidet, sich ein gelbes, schweres Oel ab, das durch Rektifikation im Vakaun, gereinigt werden kann. Es besitzt einen kräftig lauchartigen Geroch, ist mit Wasser nicht mischbar, wenig löslich in Alkohol, leichter in

heißem Eisemig, sehr leicht in Bensol. Sd. 190° bei 18 mm. An der Lufe oxydiert sich der Körper langsam, rasch in Bensollösung. Durch Salmänre wird er polymerisiert, mit Halogenen entstehen die Methylarsinhalogenide OH<sub>e</sub>AaHlg<sub>e</sub>; Jodmethyl resgiert nach der Gleichung:

$$(OH_aAa)_a + 8 OH_aJ = OH_aAaJ_a + (OH_a)_aAaJ.$$

Polymeres Arsenmeshyl,

$$(OH_{a}Aa)_{4} = \begin{array}{c} OH_{a}Aa - AaOH_{a} \\ | & | \\ OH_{a}Aa - AaOH_{a} \end{array} (?).$$

Diese Verbindung soll in dem roten Körper vorliegen, der bei der Binwirkung von Methylarein auf Methylareinonyd entsteht gemäß der Gleichung:

$$9.0$$
H<sub>4</sub>A<sub>8</sub>H<sub>4</sub> +  $9.0$ H<sub>4</sub>A<sub>8</sub>O =  $0.0$ H<sub>4</sub>A<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O =  $0.0$ H<sub>4</sub>A<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O

[Dehn, Am. 40, 108].

Rin anderes polymeres Arsenmethyl, (CH<sub>2</sub>As)<sub>x</sub>, wird als schwarsbrames, leicht mit Arsen zu verwechselndes Pulver erhalten, wenn man die Reduktion der Methylaminskure mit Hypophosphit bei. Gegenwart von Salsakure. [state Schwefelekure] vornimmt [Bougault, C. 08, I, 589; Auger, C. r. 188, 1707]. Dieser Körper soll auch entstehen, wenn man Dimethylamin, CH<sub>2</sub>AsH, im geschlossenen Rohr auf 885° erhitet [Dehn, Am. 85, 9]. Er ist in den gewöhnlichen Lüsungsmitteln unlöslich; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom speltet er zich nach der Gleichung:

 $8 \text{ OH}_2 \text{As} = (\text{OH}_2)_2 \text{As} + \text{As}_2.$ Trimplity is the

Arsentthyl entsteht analog wie die Methylverbindung und bildet ebenfalls ein gelbes Cel, das sich weniger leicht polymerisiert [Auger, C. r. 188, 1707].

#### II. Die sekundären Arsinverbindungen.

#### 1. Sekundare Arsine.

Dimethylarsin, (OH<sub>2</sub>), AsH. Diese Verbindung wurde als ereits Arsin, d. h. als erster Kürper, der am Arsen außer dem Kohlenstoffrest noch Wasserstoff gebunden enthält, im Jahre 1894 von Palmer erhalten [B. 27, 1878]. Hr. redusierte Dimethylarsinehlorid (Kahodylahlorid), (OH<sub>2</sub>), AsOl, mit platiniertem Zink und Salssture in Alkohol; aus den gewaschenen und getrockneten Gasen kondensierte sich des Dimethylarsin in der Kältemischung zu einer farblosen, beweglichen Fingsigkeit. Dehn und Wilsox haben die Substans spätze eingehand Bertheim, Handust der engelisten Ansayschinkunger.

untersucht [Am. 35, 3ff.]. Dimethylarsin siedet unter 747 mm Druck bei 35,6°, unter einem Druck von 1,74 Atmosphären bei 55°; spez. Gew. bei 39°: 1,213; die Substans ist in jedem Verhältnis mit Alkohol, Asther, Chlorofurm, Schwefalkohlenstoff, Bensol mischbar. Zum Sanerstoff besint Dimethylarsin eine derartige Affinität, daß es sich an der Luft entsindet; es wirkt daher stack reduzierend. Auch mit Halogenen, Halogenwamerstoffsturen, Schwefel ein reagiert es sehr energisch. [Ausführliche Beschreibung der einzelnen Reaktionen: Dehn, loc. cit.] Wie die primären Arsine besitzt es kaum basische Rigenschaften; trockener Brom- oder Jodwassenstoff wird swar absorbiert, die entstandenen Verbindungen serfallen aber leicht nach der Gleichung:

$$(OH_0)_2AaH$$
,  $HBr := (OH_0)_2AaBr + H_0$ .  
Kakodylbennid

Auch das sich wefels aure Dimethylarsin, [(OH<sub>2</sub>),AaH]<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das große prismatische Kristelle bildet, someint sich langsum an der Luft, schnell in Wasser. Budlich wurden, wenn such noch nicht in reiner Form, folgende Seize beobschteit [(OH<sub>2</sub>),AaH]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtOl<sub>4</sub>; ferner (OH<sub>2</sub>),AaH, H<sub>2</sub>PtOl<sub>4</sub>, welches unter Verinst von HOI in (OH<sub>2</sub>),AsOl, PtOl<sub>4</sub> übergeht [Dehn, loc. cit.].

Dikthylarsin, (C.H.).AsH. Bei der Kinwirkung von gewissen Schimmelpiken, insbesondere Penicillium brevieule, auf (anorganische) Arsenverbindungen entwickelt sich ein Gas von stark lanchartigem Geruch und tufteret giftigen Bigenschaften [Gosios biologischer Nachweis des Arsens; vgl. B. 80, 1094]. Dieses Gas, dem auch die in Räumen mit arsenhaltigen Tapeten beobachteten Vergiftungen zur Last gelegt wurden [vgl. dagegen jedoch Mmmerling, B. 29, 2728; 80, 1026], soll nach Biginelli Dikthylarsin sein und beim Ministen in salmaure Sublimat-lösung eine farblose, kristallisterie Verbindung (C.H.).AsH, 2 HgCl. vom Sm. 255—256° liefem [C. 1900, H. 1067; 1100]. Vgl. hieren auch Pool, C. 19, H. 1744.

Di-n-propylarsin, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AaH. Dieser Körper soll nach Pariheil [Ar. 937, 137 (1899)] bei der trockenen Destillation des vermeintliehen "Hexapropyldiersoniumhydroxyda" (in Wirklichkeit Teirapropylersoniumhydroxyd, a. d. sowie "Hexasikyldiersoniumverbindungen") im Wesserstoffstrom neben anderen Spaltungsprodukten auftreten.

Diisoamylarsin, (C,H<sub>11</sub>),AsH, wird durch Reduktion der Diisoamylarsinellure, (C,H<sub>11</sub>),AsO. OH, mit amalgamiertem Zink und Salzsture in fast quantitativer Ausbenie erhalten [Dehn und Wilsox, Am. 85, 58]. He bildet eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, der mahr an Amylakokol als an Arsine erinnert, und sledet unter 99 mm Druck bei 150°. Bei dreiständigen Erhäusen auf 940—860° serectat es sich; wobei neben Arsen und Wasserstoff Triisosmylarsin, (O.H.1), As, und Kohlenwasserstoffe enisiehen [Dehn, Am. 40, 118].

#### 2. Sekundāre Halogenarsine.

Dimethylchlorarsin, Kakodylchlorid, (CH<sub>2</sub>),AsCl, wird durch Destillation des rohen Kakodyloxydes (s. d.) mit starker Salzsaure und Quecksilberchlorid erhaltsu [Bunson, A. 87, 81]. Heute, wo die Kakodylsäure Handelsprodukt ist, geht man jedoch nach Auger [C. r. 149, 1159] bequemer von dieser aus, indem man sie in überschüssiger Salzsäure löst und die berechnete Menge Natriumhypophosphis sufügt:

2(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>H + 2H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> + 2HCl = 2(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsCl + 2H<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>. Oder men trägt [Auger, loc. cit.] Kakodylsture allmählich in gut ge-kühlise Phosphoririchlorid ein, sersetzt das nach der Eleichung:

8R<sub>2</sub>AsO(OH) + 4PCl<sub>2</sub> = 8R<sub>2</sub>AsOl + P(OH)<sub>2</sub> + 8POOl<sub>2</sub> gebildete Phosphoroxychlorid durch kalte, konsentrierte Salmature und unterwirft das Gemisch der fraktionierten Destillation. Kakodylchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, die unsersetzt etwas über 100° siedet und einen durchdringenden, furchtber widerlichen, heftig reisenden Geruch besitzt. He ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Liefert mit Kalt Kakodyloxyd, mit Ohlor Kakodyltrichlorid, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsOl<sub>2</sub>, durch Reduktion mit Zink und Salsature Dimethylarsin. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit fahler Flamme. Mit Metallehleriden vereinigt es sich su Doppelverbindungen:

2[(OH<sub>2</sub>),AsOI], Ou<sub>2</sub>OI, [Bunsen, A. 42, 22] 2[(OH<sub>2</sub>),AsOI], PsOI, [Bunsen, Berselins Jahresbericht 21, 500].

Basisches Dimethylarsinchlorid,  $6(OH_s)_s AsOI + [(OH_s)_s As]_sO$ (Kakodylaryd)

entsteht durch Destillation von Kakodylonyd mit verdünnter Salasture und bildet eine Flüssigkeit von Sd. 109° [Bunsen, A. 87, 49].

Dimethylbromarsin, Kakodylbromid, (OH<sub>2</sub>), AsBr wird durch Destillation von Kakodykovyd-Queeksilberchlorid mit höchstkonsentriarter Bromwasserstoffsture erhalten [Bunsen, A. 87, 88]; es entsicht ferner neben Tetramethylarsoniumbromid (s. d.) aus Kakodyl und Brommethyl [Cahours, Biche, A. 92, 863]:

(OH<sub>2</sub>), As—As(OH<sub>2</sub>), + 2 OH<sub>2</sub>Br = (OH<sub>2</sub>), AsBr + (OH<sub>2</sub>), AsBr.

Das Bromando bildet ein gelbes Oel; sein Bromwasserstoffadditionsprodukt, (OH<sub>2</sub>), AsBr, HBr, resultiert als Hauptprodukt bei der Binwirkung von etwas mehr als 1 Mol. Brom auf Dimethylarein:

 $(OH_a)_a AaH + Br_a = (OH_a)_a AaBr_i HBr_i$ 

weiße, tafalförmige, luftbeständige Kristalle [Dehn, Wilcox, Am. 85, 15].

Basisches Dimethylarsin bromid, 6 (OH<sub>2</sub>), AsBr + [(OH<sub>2</sub>), As]<sub>2</sub>O, gelbe, an der Luft rauchende Flüssigknit; Darstallung suisprechend der Ohlerverbindung [Bunsen, A. 87, 52].

Dimethyljodarsin, Kakodyljodid, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsJ, Osl vom Sd. 160°. Derstelling durch Destillation von Kakodyloxyd mit starker Jodwasserstoffsture [Bunson, A. 87, 52], ferner durch Hinwirkung von Jodmethyl suf Kakodyl neben Tetramethylarsoniumjodid [Cahoura, Riche, A. 92, 862]. Das Jodwasserstoffsdditionsprodukt, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsJ. HJ, ans Dimethylarsin und Jod, hildst große, hellgelbe Nadeln, die bei 160° unter Dunkelfärbung erweichen und bei 175° schmelsen [Dehn, Wilcox, Am. 85, 17].

Basisches Dimethylarsinjodid, 8 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsJ+ [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>O, gelbe Kristelle, unsersetzt flüchtig, entsteht neben Kakodyljodid bei der Destillation von Kakodyloxyd mit konzentriarter Jodwsserstoffsütre [Bunsen, A. 87, 84].

Dimethylarsinfluorid, Kakodylfluorid, (OH<sub>2</sub>), AsF, farbloss Fillesigksit von unerträglichem, stechendem Geruch, Darstellung entsprechend dem Kakodylchlorid [Bunsen, A. 87, 88].

Dimethylarsineyanid, Kakodyleyanid, (CH<sub>2</sub>), AsON, entsteht durch Destillation von Kakodyleyd mit konzentderter Oyanwanerstoffsture, besser durch Behandeln des Oxydes mit starker Queckzilber-cyanidibeung und nachfolgende Destillation. Glänsende Säulen, die bei 88° schmelzen und bei 140° sieden, wenig löelich in Wasser und von anßerordentlicher Giftigkeit [Bunsen, A. 87, 88].

Von homologen Verbindungen sind noch beschrieben:

Diathylarsinjodid, (C,H,),AsJ, ein in Wasser unlösliches Oal von Sd. 298—252° [Cahours und Biche, A. 92, 865].

Basisches Dilsosmyl-arsinchlorid,

$$8(O_2H_{11})_2A_2O_4[(O_3H_{11})_2A_2]_4O_5$$

wurde von Dehn und Wilcox [Am. 85, 49—50] erhalten durch Kondenstion von Arsentriahlorid und Isosmylchlorid mittels Natrium in Actier, wobel im wesentlichen folgende Reaktion vor sich gehit

$$2C_0H_{11}Cl + AnCl_0 + 4Ne = (C_0H_{11})_0AnCl + 4NeCl_0$$

Durch Destillation im Vakuum resultiert die Verbindung als farbloses, charakteristisch, wenn auch weniger intensiv als Kakodylchlorid rischendes Oal vom Sd. 148° bei 88 mm, 268° unter 750 mm Druck; in den gewühnlichen organischen Lösungsmitteln ist es kalich, unlöslich in Wasser.

#### 8. Sakundare Arsinoxyde und monosulfide.

Kakodyloxyd, Dimethylarsinoxyd, [(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>O. Diese Substans, von der die Chemie der organischen Arsenverbindungen ihren Ausgang genommen hat, bildet den Hauptbestandteil der von Cadet im Jahre 1760 durch Destillieren von Arsentrioxyd mit emigsaurem Kalimm bereiteten "rauchenden arsenikalischen Flüssigkeit". Der Mochanismus der Reaktion, die Natur und des Verhalten der Produkts wurde aber erst in den Jahren 1887—1848 durch die klassischen Arbeiten Bunsens aufgeklärt [vgl. insbesondere A. 87, 19 und 57; 49, 14; 46, 1]. Dansch verläuft die Bildung des Kakodyloxyds im wesentlichen nach der Gischung:

$$40H_{1}000K + A_{1}0_{2} = [(0H_{2})_{1}A_{1}]_{2}0 + 9K_{2}00_{2} + 9C0_{2}.$$

Infolge einer Nebenreektion entstaht gleichseitig ein wenig Kakodyl (s. d.) und diese Beimischung bewirkt, daß das rohe Reaktionsprodukt an der Luft rancht und selbstentsündlich ist. Zur Reinigung führt man es durch Destillation mit Queckedberchlorid und Salasture in reines Kakodylchlorid (a. d.) über: dieses Hefert dann durch Destillation mit Kali das reine Kakodyloxyd [Baeyer, A. 107, 282] als ein farblosse, in Wasser schwer Beliches Oel von unerträglichem, haftig reisendendem und Uebelkeit hervurrufendem Geruch, des nun en der Luft nicht mahr raucht und nicht mehr selbstautstindlich ist. Is erstarrt bei - 25° su Kristellachuppen und eledet bei 120°; spes. Gew. 1,462 bei 15°, Dampfdichte 7.55 enterrechend der Formel [OH\_), As 10. — Durch Oxydationsmittel, wie z. B. Queckellberoxyd, geht das Oxyd in Kakodylshure über, ans der es umgekehrt durch Reduktion mit phosphoriger Sture enisteht. Kakodyloxyd reagiert neutzal, verbindet sich jedoch, wie oben bei den Kakodylhalogeniden gezeigt, mit Sinren. Von weiteren Verbindungen seien noch angeführt:

[(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>3</sub>O, 2 HgCl<sub>3</sub>, entsteht aus den Komponenten (auch bei Verwendung des "rohen" Kakodyloxyda). Rhombische Tafaln, Belich in heißem Wasser; gibt, mit starker Sekssture destilliert, Kakodylohlorid, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsCl.

[(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Aa]<sub>3</sub>O. PiOl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, furblose Nadeln, entetable beim Umkristallisieren des Salsse 2 (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsOl. PiOl<sub>2</sub> (s. c.) aus kochandem Wasser. \— Durch Umesisung mis KBr baw. KJ baw. Silbersalsen sind daraus erhalten worden:

[( $OH_2$ ), Aa], O. Pt $B_1$  +  $H_2O$ : farbless Kristells; [( $OH_2$ ), Aa], O. Pt $B_1$  +  $H_2O$ : galbs, fains Schuppen; [( $OH_2$ ), Aa], O. Pt( $NO_2$ ), +  $H_2O$  and [( $OH_2$ ), Aa], O. PtSO; +  $H_2O$ . Kakodylaulfid, [(OH<sub>2</sub>),As]<sub>2</sub>S, wurde von Bunsen beim Destillieren von Kakodylahlorid mit einer Lösung von Barinmsulfhydrat, Ba(SH)<sub>20</sub> erhalten [A. 87, 16]. He entstaht auch bei der Hinwirkung von Schwefel auf Dimethylarsin [Dehn und Wilcox, Am. 85, 86], sowie bei der Rinwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine währige Lösung von Kakodylature:

$$2(OH_a)_a A_B O(OH) + 8H_a B = [(OH_a)_a A_B]_a B + B_a + 4H_a O.$$

Es bildet ein widrig mechandes Oel vom Sd. 211°. Mit Schwafel vereinigt es sich leicht zum Disulfid, [(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (s. d.), mit Kupferselfid zu der Verbindung [(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>S, 8 CuS [Bunson, A. 46, 47].

Dem Kakodyloxyd baw. -sulfid homolog sind:

Dilsos mylarsinoxyd, Isosmyl-kakodyloxyd, [(O<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>O. Diese Verbindung dürfte in dem weißen, seifenartigen Körper vorliegen, der sich beim Destillieren des basischen Dilsosmyl-areinehlorids (s. d.) abscheidet [Dehn und Wilcox, Am. 85, 50]; entsteht auch durch Oxydation des Dilsosmylarsins an der Luft [ebenda, fl. 58—54].

Dissemyl-areinsulfid, [(C<sub>1</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>S, wird durch Behändeln des entsprechenden Chlorids mit Schwefelwamerstoff erhalten und bildet Kristalle vom Sm. 29—30° [Dehn, Wilcox, Am. 85, 52].

#### 4. Sekundare Arsintribalogenide.

Kako dyltrichlorid, (CH<sub>2</sub>), AsCl<sub>2</sub>, enistaht aus dem Monochlorid und Ohlor. Zur Darstellung behandelt man Kakodylsturo mit Phosphorpeniachlorid [Baeyer, A. 107, 268]:

$$(OH_s)_s \Delta_s O(OH) + 9POI_s = (OH_s)_s \Delta_s OI_s + 9POOI_s + HOI.$$

Wie schon diese Reaktion vermuten läht, verhält sich die Verbindung wie ein Säurechlorid, sie raucht an der Luft und regeneriert mit Wasser Kakodylskure. Aus Asther kristallisiert Kakodyltrichlorid in durchsichtigen Säulen; bei 40-50° zerfällt es in Ohlormethyl und Monomethyl-arsindichlorid (s. d.):

$$(OH_a)_a A_a OI_a \rightarrow OH_a OI + OH_a A_a OI_a$$
.

Disthylarsintrichlorid wurde in Verbindung mit Queckellbertryd als (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AuCl<sub>3</sub>. 2HgO bei der Einwirkung von Sublimet auf Tetrakthyldiarsin (a. d.) schalten und bildet ein Kristallpulver [Landolt, A. 92, 869].

Dilsos mylersinch lorid dibromid, (C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>As(BBr<sub>2</sub> resultiant durch Behandeln von Dilsos mylersinchlorid in Asther mit Mhärlacher Bromlösung bis zur Gelbfürbung. Weiße, kristellinische, wie Chloralhydrab rischende Substans vom Sm. 124—125°, kilche Belich in Aether

und Ohloroform, wenig in Bensol. Bildet mit Wasser languam, schneller bei Gegenwart von Ammoniak, Diisoamylarsinskure [Dehn und Wilcox, Am. 85, 51].

#### 5. Sekundare Arsinsauren und die entsprechenden Arsinsulfide.

Kakodylakure, Dimethylarsinskure, (CH<sub>2</sub>), AsO(OH). Disse Verbindung bildet sich im allgemeinen siets dann, wenn Kakodylverbindungen mit dreiwertigem Arsen der Oxydation unterworfen werden, insbesondere bei der Bahandlung von Kakodyloxyd mit Queekeilberoxyd [Bunsen, A. 46, 2]. Hine interessante Bildungsweise, die in Parallele zu seisem ist mit der Eintstehung der Monomethylarsinekure aus Natriumarsenit und Jodmethyl, lahrte Auger [O. r. 187, 925] kennen; der Vorgang entspricht der Gleichung:

 $OH_a A = O + 2NaOH + OH_a I = OH_a A = OOON + NaI + H_a O$ 

und bedeutst eine Erweiterung der Mayerschen Reaktion (s. d.),
Die Kakodyleiure stellt geruchlose, schiefzhombische Stulen dar,
die bei 200° schmelzen und in Wasser, wie auch in Alkohol sehr leicht
löslich sind. In wäßriger Lösung reagiert sie gegen Methylorange
neutral; mit Phenolphialein als Indikator titziert, verbraucht sie ein
Mol. NaOH [Imbert und Astrue, C. 99, II, 1038]. Sie verhält sich
also als einbasische Sture; ihre Neutralisationswärme beträgt 14,09
bis 14,12 Cal. [Imbert, C. r. 129, 1244]. Die Kakodyleiure besitzt
jedoch außer ihren muren auch basische Rigenschaften; so bindet sie
starke Sturen unter Bildung sakartiger Verhindungen, gehört also zu
den gamphoteren Blektrolyten").

Gegen Oxydationsmittel ist die Sinre sehr bestindig. [Vgl. La Coste, A. 208, 82.] Mit Beduktionsmitteln bildet sie je nach den Bedingungen Kakodyloxyd oder Kakodylohlorid (s. d.), was wegen des intensiven Geruchs dieser Kürper zu finer Erkennung dienen kann. [Vgl. Bougault, C. 03, I, 589.] Mit Phosphorpentachlorid entstaht Kakodyltrichlorid. In analytischer Beziehung wichtig ist, daß die Kakodylature wie auch andere sekundüre Aminakuren im wesentlichen 10s-liche Salve bilden; so geben sie auch mit Magnesiamischung weder in der Külte noch in der Siedehites Niederschläge. [Unterschied von der Amenakure und den primären Arsinskuren.]

Die Kakodylekure ist im Gegenaatz zu den Kakodylverbindungen mit dreiwertigem Arsen relativ ungiftig [Bunsen, A. 46, 1; Zeno,

<sup>7)</sup> Hieran sowie zur Frage nach der Besiehlich und der Heier der Keltodyleitere, ob ein als Preudosjare aufzufanten int oder zicht, vgl. v. Zawidaki, B. 26, 2005; 27, 183, 2005. — Hautssah, B. 27, 1076; 2705. — Johnston, B. 27, 2005. — Hredig, B. 27, 4140. — P. Th. Muller und Bauer, C. v. 183, 1006.

O. 11, 417; vgl. dagegen Schulz, B. 12, 22]. Diese Higenschaft wurde die Verenlassung, die Mure (ebenso wie Methykrsinslure, s. d.) bzw. ihre Sakse als Breatz anorganischer Arsenpriparate in die Therapie einzuführen. So sind denn heute Kakodylature und verschiedene Kakodylatie im Handel und fluden s. B. gegen Ankmien und Ohlorose medizinische Verwendung. Am wichtigsten ist das kakodylasure Natrium, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO(ONa), 3H<sub>2</sub>O, ein weißes Kristellpulver, Enferst Belich in Wesser, auch in Alkohol löslich. [Ausscheidung desselben und Bestimmung der Kakodylature im Harn: Imbert und Badel, O. r. 180, 581; Vitali, O. 01, II, 1812. Toxikologischer Nachweis der Kakodylature: Ganassini, O. 08, I, 787. Nachweis und Bestimmung des Arsens im Natriumkakodylat, Prüfung desselben: Brassanin, O. 11, II, 1965 und 1956].

Hine Kombination aus Natrium kakodylat und Extractum cerebri int des "Arsenocerebrin", das gegen Epilepsis angewandt wird [O. 11, II, 1945].

Ueber weitere Sakse der Kakodylature (mit Na., K. Lid., Ag., Ca., Ba., Hg<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Codein), sowie Vorschriften betreffend ihre Darstellung, Prüfung und therapeutische Anwendung vgl. Siboni, C. 02, I., 744; über das Bariumsals auch Annoni, C. 05, II, 751; fernar Meroks Index.

Kakodylssures Silber, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>Ag, bildst lange, in Wasser sehr leicht lüsliche Nadeln; vereinigt sich mit freier Säure zu (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>Ag, 2 (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>H, mit Silbernitrat zu (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>Ag, AgNO<sub>2</sub>; leizieres bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Schuppen [Bunsen, A, 46, 12—18].

Die salzartigen Verbindungen der Kakodylsäure mit Säuren entstehen durch direkte Vereinigung der Komponenten. Beschrieben eind: (OH<sub>2</sub>),AsO<sub>2</sub>H, HOL, in Blättern kristellisierend, wird durch Wasser wieder rückwirte gespelten und zerfällt beim Erhitzen im Salzsturestrem meh der Gleichung:

$$(OH_1)_{a}A=O_{1}H_1HO1 + 2HO1 == (OH_1)A=OI_1 + OH_2O1 + 2H_2O.$$

(CH<sub>2</sub>), AsO<sub>2</sub>H, HBr, sehr unbesitindiger Birup. Mit Jodwassersioffsture enisteht unter Reduktion Kakodyljodid. Durch Auflösen von Kakodylsture in starker Finßesture soll eine in Prismen kristallisierende Verbindung (CH<sub>2</sub>), AsO<sub>2</sub>H, HF + (CH<sub>2</sub>), AsF<sub>3</sub> resultièren [Bunson, A. 46, 45]. Ueber Kakodylsimissure und Gusjakolkakodylat ("Kakodyliakol"), swei gegen Tuberkulnen empfohlene Präparate, vgl. Astruc und Murco, U. 01, I, 927.

Symmetrische Tetrajod-kakodylskure, Bisdijodmethylarsinskure, (CHJ,),Aso. OH, which Auger. [O. r. 145, 810] (neben

Dijodmethylardnesture, s. d.), als er den durch Erhiteen von amorphem Arsen mit Jodaform in Benzol (Toluol) resultierenden schwarzen Körper mit Salpeteresture oxydierte:

$$8 \text{ CHJ}_s + 2 \text{ As} = (\text{OHJ}_s)_s \text{ AsJ} + (\text{OHJ}_s) \text{ AsJ}_s.$$

 $(OHJ_a)_aA_aJ + 8HNO_a = (OHJ_a)_aA_aO_aH + 8NO_a + H_aO.$ 

Die Tetrajodkakodylekure stellt kleine schwafelgelbe Kristalle dar, die in heißem Hisemig löslich, in Wasser nicht löslich sind.

Natriumsals, (OHJ<sub>2</sub>), AsO, Na + 6H<sub>2</sub>O, große galbliche Tafah, leicht löslich in Wasser.

Kakodyldisulfid, [(CH<sub>2</sub>),As],S, enistaht direkt aus dem Monosulfid (s. c.) und Schwefel [Bunsen, A. 46, 16], farner bei Einwirkung hinreichender Schwefelmengen auf Dimethylazzin [Dehn und Wilcox, Am. 85, 86]. He kristallisiert in rhombischen Tafaln vom Sm. 50°; bildet mit Metallsalzen thiokakodylsaure Salze (s. d.).

Thick akodylature, (OH<sub>2</sub>) AaS(SH) [vgl. Bunsen, 'A. 46, 28]. Die freie Sture ist unbekannt; versucht man sie durch Einwirkung von Schwefelwassensioff auf wilfrige Kakodylaturelösung darzusiellen, so erhült man unter Reduktion Kakodylmonosulfid. Dagegen lassen sich ihre Salze, die Thickakodylate, darziellen, wenn man kakodylaure Salze mit Schwefelwasservioff behandelt:

$$(OH_a)_a A_B O_a M a + 2 H_a S = (OH_a)_a A_B M a + 2 H_a O.$$

Bekannt sind das Blei-, Wismut-, Antimon-, Cupro- und Aurethiokrakodylat,

Homologe Dialkylarsinskuren. Dikthylarsinskure, Asthylkakodylskure, (C.H., AsO(OH). Das dam freim Kakodyl homologe Tetrakthyldiarsin, [(C.H., As], (a. d.), gibt bei der Oxydation mit Queckellberoxyd Dikthylarsinskure, vom Sm. cs. 190° [Landolt, A. 92, 865 u. fl.]; bildet ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehwer lösliches saures Beriumsek von der Zusammeneskung:

$$[(0,H_1),A=0,1,B=, (0,H_1),A=0,H+9H_10.$$

DipropylarsinsEurs, n-PropylkskodylsEurs, (O,H,),AsO.OH,

farblose, glänzende Blätichen oder Midelchen vom Sm. 128°, hat Partheil [B. 81, 596; Ar. 287, 184 u. fl.] and den Spaltungsprodukten isoliert, die bei der Vakuundestillation des vermeintlichen "Hexapropyldiansoniumhydroxyde" (in Wirklichkeit Tetrapropylansoniumhydroxyd, s. d. sowie "Hexalithyldiansoniumverbindungen") auftraten.

Diisoamylarsinsaure, (C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>), AsO<sub>2</sub>H, 2H<sub>2</sub>Q, entsishi aus ilam entsprechenden Ohloriddibromid (a. d.), (C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>), AsCIBr<sub>2</sub>, durch Wasser baw, willriges Ammoniak, einfacher aus dem Monocklorid durch

Oxydation mit Brom bei Gegenwart von Wesser; große Schuppen vom Sm. 158—154°, leicht lüslich in Alkohol, wenig in Wasser, nicht löslich in Acther [Dehn und Wilcox, Am. 85, 52].

## 6. Sekundëre Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetraalkyldiarsine, Kakodyle.

Der schlechtweg "Kakodyl" genannte Körper wurde schon oben als Bestandinil der Gade ischen Flüssigkeit erwähnt. Im reinen Zustande erhielt Buns en das Kakodyl durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 90—100° in einer Kohlensturestmosphäre [A. 87, 1; 48, 14; 40, 1]:

$$2(OH_a)_a AsCl + Zn = [(OH_a)_a As]_a + ZnOl_a.$$

He entstaht auch durch Minwirkung von überschüssigem Natrimahypophosphit auf eine sahsaure Kakodylsturelösung [Auger, C. r. 149, 1855], sowie in geringer Menge aus Methyljodid und Areennstrium [Cahours und Biche, A. 92, 861]. Bunsen glaubte im Kakodyl das Radikal, das in den Kakodylverbindungen die Rolls eines Elementes spielt, im freien Zustand vor sich en haben. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist; vielmahr kommt dem freien Kakodyl (wie dem Oyan) die verdoppelte Formel:

su, enteprechend der Dampfdichte = 7,1. Kakedyl stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, in Wasser wenig lösliches Oel von widrigem Geruch der, das schwerer als Wasser int, bei 170° siedet und bei — 6° su Kristellen ersterri; an der Luft sowie in Chlorges entsündet es sich. Treffend charakterisiert es Bunsen als ein "wahres organisches Memest"; dementsprechend oxydiert es sich (bei gemäßigtem Luftzutritt) su dem mit Sturen Salze bildenden Oxyd, vereinigt sich direkt mit Schwefel su Suläden, mit den Halogenen su Haloidverbindungen. Bemerkenswert ist noch die Kinwirkung von Halogenslkyl [Oshours, A. 122, 206]:

$$[(OH_a)_1 Aa]_a + 9 CH_a J = (OH_a)_1 AaJ + (OH_a)_1 AaJ;$$

es enistaht hierbei also neben Kakodyljodid sin quartitres Arsoniumjodid, im Falls der Anwendung von Jodnethyl Tetramethylarsoniumjodid; die Bildung desselben war ein Beweis dafür, daß der Kakodylrest sainen Kohlensfoff in Form zweier Methylgruppen enthält.

Dem Kakedyl'h em olog mind; Tetratthýldiarsin, "Aethyl-kakedyl" (Amendikhyl); es wurde neben anderen Verbindungen aus Arsennatrium und Aethylfodid erhalten [Landolt, A. 89, 819; vgl. auch A. 99, 865, 869] und ist dem Kakedyl sehr Shulteh, insefern es

auch selbstentstindlich ist und sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel und Halogenen verbindet. Is ist ebenfalls filtzeig und siedet bei 185 bis 190°.

Dimethyl-diisosmylkskodyl, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As—As(C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, soll durch Einwirkung von Dimethylarda auf Diisosmylarsinchlorid entstehen [Dehn, Am. 40, 198].

# III. Die tertiären Arsinverbindungen.

#### 1. Tertiare Arsine.

Trimethylarsin, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As, läßt sich durch Destillation des Tetramethylarsoniumjodids (s. d.), bzw. dessen Doppelverbindungen, mit festem Kali darstallen [Cahours, A. 122, 199, 200]:

$$(OH_a)_aAaJ \rightarrow (OH_a)_aAa + OH_aJ.$$

He emisisht farner in kleiner Menge (Hampiprodukt ist Tetramethylarsoniumjodid) and Arsonnatrium und Methyljodid:

$$AaNa_s + 8OH_sJ = (OH_s)_sA_s + 8NaJ$$

[Cahours, Riche, A. 92, 861]; furner sus Arsentrichlorid und Zinkmethyl [Hofmann, J. 1855, 588]:

$$2 \operatorname{AnOl}_{a} + 8 (\operatorname{OH}_{a})_{a} \operatorname{Zn} = 2 (\operatorname{OH}_{a})_{a} \operatorname{An} + 8 \operatorname{ZnOl}_{a}.$$

Mine bequeme Derstellung mit einer Ausbeute von über 70 % fand Hibbert, indem er das unangenehm zu handhabende Zinkmethyl durch Methylmagnesium jo did ersetzte [B. 89, 161]. Trimethylarsin bildet eine unter 100° siedende Flüssigkeit. He besitzt kanm besische Rigenschaften; charakteristisch ist seine Neigung, durch Aufnahme von Sausrstoff, Schwefel oder Halogenen in die entsprechenden tertillren Aminverbindungen mit fünfwertigem Arsen überangehen; mit Jodmethyl versingt es sich leicht zu Tetramethylarsonium jodid. Mit Queckellberchlorid bildet es die Verbindung (OH<sub>e</sub>), As, HgCl<sub>et</sub> die aus heißem Wasser in weißen perlmuttergillnesenden Billtechen kristallisiert [Dehn, Am. 40, 120].

Die Homologen des Trimethylereine entstehen im wesentlichen nach den gleichen Reaktionen, wie des Anfangsglied der Rethe, und seigen alle, wie dieses, die Tendens, sich in Verbindungen mit fünfwertigem Arsen umsuwandeln.

#### Romologo tertifre Artine. Tabelle 9.

Name und Formel	<b>8</b> d.	Bildungsweisen	Literaturangaban
Tribihylarsin (O <sub>s</sub> H <sub>s</sub> ) <sub>s</sub> As	140° bel 786 mm	Am Anda + C.H.J: sus AsCl. and En(C.H.). Durch Destillations von (C.H.).J über KOH	Landols, A. 80, 321, 92, 870. Hofmann, A. 106, 287. Dehn, Am. 40, 110, Oahours und Gal, Zeit- schrift f. Chemia, 1870, 689. Oahours, A. 183, 200
Tripropylamin (U,H,),As	167° bel 90 mm	Durch Dusification von (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> AsJ, AsJ <sub>2</sub> tiber KOH	Cahours, J. 1872, \$19. Dehn, Am. 40, 119
Directhy: Bith ylerein (OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) As	Titudg	Ana (CH <sub>2</sub> ) Asi und Es(C,H <sub>2</sub> )	Oskours, A. 189, 219
Dinathyl-propyl- arsin-ledkydrat (OH <sub>2</sub> ),(O <sub>2</sub> H <sub>1</sub> )A <sub>2</sub> , HJ	Yes	HaArin) mrA L,H,O ban	Dehn, Am. 40, 128
Dimethyl-allyl- srein (OH <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )As	100*	Had (H) and	Dehn, Wilsox, Am. 85, 20
Methyl-dillthylazzin (OH <sub>a</sub> )(O <sub>2</sub> H <sub>a</sub> ) <sub>2</sub> As	-	Ans CH.AsJ.	Cahours, A. 199, 990

## 2. Tertitre Arsindihalogenide.

Disselban entsprechen der Formel B.AsX, und entstahen durch direkts Vereinigung von 1 Mol. tertikrem Arsin mit 1 Mol. Halogen, such wohl aus den tertikren Arsinoxyden, R.AsO, sowie Bulfiden, B.AsS, durch Einwirkung konsentrierter Halogenwasserstoffsturen.

Trimethylarsin dibromid, (OH<sub>2</sub>), AsBr<sub>2</sub>. Bine Etherische Lösung von Trimethylarsin gibt mit überschündigem Brom einen Niederschlag des roten Perbromids, (OH<sub>2</sub>), AsBr<sub>4</sub>, das durch Behandeln mit Aceton in das Dibromid übergeführt werden kann [Hantusch, Hibbert, B. 89, 161 und 40, 1512]. Letzteres ist in Wasser unter weligehender Hydrolyse [vgl. loc. cit.] leicht löslich.

Trimethylarsindijodid, (OH<sub>2</sub>), AsJ<sub>2</sub>. Entstaht am (CH<sub>2</sub>), As und Jod [Cahours, A. 112, 228] und sarfällt beim Destillieren nach der Gleichung:

 $(OH_a)_a AaJ_a \Rightarrow (OH_a)_a AaJ + OH_aJ$ .

Kakodyliodid

Triathylarsindichlorid, (C.H.), AsCi, words von Landelt mar in Spuren erhalten [A. 89, 830]. Durch Einwirkung von Queck-

silberchlorid auf Trikihylarsin erhielt er eine in Nadeln kristallisierende

Verbindung: (C,H,),A,O, (C,H,),Cl, Hg,Cl, [A. 92, 870].

Triëthylersindibromid, (C,H<sub>6</sub>), AsBr<sub>6</sub>. Emisicht aus den Komponenten (C,H<sub>6</sub>), As und Br<sub>6</sub> in alkoholischer Lösung [Landolt, A. 92, 871], ferner durch Behandeln des Triëthylersinsulfids, (C,H<sub>6</sub>), AsB, mit konsenkrierter Bromwasserstoffskure [Dehn, Am. 88, 186]. Zerfülefliche, schwach gelbliche Kristellmasse [L.] oder fest weiße Nadeln [D.].

Trikthylarsindijodid, (C.H.), AsJ. Ans (C.H.), As und Jod in Asther [Landolt, A. 89, 828]; entsteht farner bei der Destillation der Verbindung (C.H.), AsJ. AsJ. [Oahours, Riche, A. 92, 865]. He hildet schwefelgelbe Flocken vom Sm. 160° und Sd. 190°, ist leicht löslich in Wasser und Alkahol und gibt mit Kalllange das Oxyd (C.H.), AsO.

Dimethyl-allylarsindibromid, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)AsBr<sub>2</sub>, wird als gelber, flookiger Niederschlag arhalism, wann man die ätherische Lösung des Dimethyl-allylarsins (s. d.) mit Brom versetzt [Dohn, Wilcox, Am. 85, 21].

## 8, Terliare Arsinoxyde und sulfide.

Die tertiken Arsine nehmen an der Luft Sauerstoff auf und geben in die Arsinoxyde R.AsO über; analog vereinigen sie sich mit Schwefel zu den Sulfiden R.AsS, die auch aus den Oxyden durch Schwefelwasserstoff entstahen. Die Oxyde rengisren neutral und sind nur sehr schwach besisch [Hantzsch, Hibbert, B. 40, 1518].

Trimethylarsinoxyd, (OH<sub>2</sub>), AsO, wurde von Cahours [A. 112, 280—81] durch Oxydation des Trimethylarins als kristallisierbere, sehr zerfließliche Masse erhalten. Auger [O. r. 187, 297] zeigte, daß man in Hrweiterung der "Meyerschen Beaktion" (s. d.) das Arsen systematisch methylieren kunn und dabei stufenweise zu primitren, sakundaren, tartikren Verhindungen gelangt; so erhielt er Trimethylarsinoxyd nach der Gleichung:

 $[(OH_a)_a A_a]_a O + 2 OH_a J + 2 NaOH = 2 (OH_a)_a A_a O + 2 NaJ + H_a O.$ 

Trimethylarsinsulfid, (OH<sub>2</sub>), AsS. Die Bildung des Körpers aus (OH<sub>2</sub>), As und Schwefel beobschiete Cahours [A. 112, 231]. Zu seiner Darstellung behandelten Hantssch und Hibbert [B. 40, 1515] das Oxyd mit Schwefelwsserstoff. Auch durch Erhitzen von Mathylarsindisulfid entsteht Trimethylarsinsulfid nach der Gleichung:

 $8(OH_a)A_aB_a = (OH_a)_aA_aB + A_aB_a$ 

[Dehn, Am. 88, 185]. He bildet furbloss Prismen oder gillnsends weiße Nadeln vom Sm. 168\* [Hantssch], 174\* [Dehn, loc. cit.], 177,5\* [Dehn, Wilcox, Am. 85, 87]; löst sich in Alkohol, Chleroform, Schwefelkohlenstoff.

664 547.05

Trimethylarsinsulfid-Jodmethylat, (CH<sub>c</sub>), AsS, CH<sub>c</sub>J, resultiont durch direktes Zusammenbringen der Komponenten und bildet welße Nadeln (aus Alkohol), die bei ca. 180° unter Zerseisung schmelzen. Für die Konstitution des Körpers kommt eine der beiden Formeln:

$$(OH_{a})_{a}Aa8 < OH_{a}$$
 oder  $(OH_{a})_{a}Aa < OH_{a}$ 

in Betracht. Mit Wasser zurfällt die Verbindung unter Bildung von Methylmerkapinn, CH.SH [Hantzsch, Hibbert, B. 40, 1515].

Trikthyl-arsinoxyd, (C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO, wurde von Landolt [A. 89, 825] bei langsemen Verdunsten einer Etherischen Lösung von Trikthylarnin an der Luft als fast farblese, ölige, schwach knoblauchartig rischende Flüssigkeit erhalten; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Asther, von neutraler Reaktion. In Salpeterskure löst es sich zu einem Nitrat, das auch direkt durch Behandeln von (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>As mit Salpeterskure [D. 1,49] dargestellt werden kann. Vgl. auch Auger, C. r. 189, 599.

Tritthylarsinaulfid, (C.H.), A.S., entetcht nach Landolt [A. 89, 826] and dem Arsin und Schwefelblumen in Aether; ferner nach Dehn [Am. 88, 185] durch Erhitzen von Aethylarsindiaulfid (s. d.) auf 195:

$$8 (C_1H_1)A_2S_2 = (C_2H_1)_ABS = A_2B_1.$$

Klaine federartige Kristelle oder weiße Nadeln vom Sm. 119,5°, bei höherer Temperatur sublimierend.

Tripropylarsinoxyd, (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>AsO. Bei der trockenen Destillation des vermeintlichen "Hampropyldiarsoniumhydroxyds" [in Wirklichkeit Teira-n-propylarsoniumhydroxyd, a. d. und "Hamalkyldiarsoniumverbindungen"] arhielt Partheil [Ar. 287, 186 (1899)] ein öliges Destillat, aus dem mit Hilfe von Sublimat die Verbindung (O<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>AsO, 2 HgOl<sub>2</sub>, weiße Kristellnedeln vom Sm. 60—60,5°, isoliert werden konnte.

Anhang: Die sog. Hexaalkyldistsoniumverbindungen.

Bei der Einwirkung von Arsenquesksilber<sup>1</sup>), As<sub>2</sub>Hg<sub>e</sub>, auf Jodakyle sollen nach Partheil, Amort und Gronover [B. 81, 596; Ar. 287, 127 u.ff. (1899)] Quecksilberjodiddoppelsalse der sog. Hexaalkyldiersoniumjodide

entstehen. Aber weder in der Phosphorreihe mit Hilfe von P.Hg. noch in der Antimonreihe mittele Sh.Hg. 1) ließen sich analoge Reak-

<sup>7)</sup> Ueber die Daniellung dereiben vol. Parthail, B. 81, 594; Az, 287, 128 (1889).

<sup>7</sup> Pariheil and van Habren, Ar. 238, 98 [1900].

<sup>9</sup> Partheil and Mannheim, Ar. \$58, 166 [1900].

tionen ausführen; vielmehr entstanden stets die normalen, tetraalkylierten Phosphonium- bzw. Stiboniumjodide (in Form ihrer
Queckulberjodiddoppelselse). Dieser Widerspruch versnlaßte Mannheim,
in einer eingehenden Untersuchung [A. 841, 182—288] die Frage ernsut
zu prüfen; er kam dabei zu dem Schluß, daß auch bei der Rinwirkung
von Amenqueckulber auf Jodalkyle die normalen tetraalkylierten
Arsoniumjodide entstehen; diese haben die Elteren Autoren in Wehrheit in Händen gehabt, während die Hexaalkyldiarsoniumverbindungen aus der Literatur zu streichen sind.

[State , Hexaalkyldisrsoniumjodid(hydroxyd usw.)\* vgl. dahar das entsprechanda Tetraalkyl-arsoniumjodid(hydroxyd usw.).]

# IV. Die quartaren Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen.

In den quarteren Arsoniumverbindungen ist die Analogie swischen Arsen und Stickstoff bzw. Phosphor eine vollständige. Das Arsenstom, obwohl in seiner höheren Valenzsiufe von negetivem Charakter, wird durch die Beladung mit vier Alkylen zu einem stark elektropositiven einwertigen, den Alkalimetallen vergleichbaren Komplex. Seine Halaidenke R. Aahlig, von denen die Jodide im allgemeinen am besten kristallisieren, wurden durch Kahilange nicht serlegt. Mit Silbersalzen seizen zie sich unter Abscheidung von Halogeneilber zu den Salzen der entsprechenden Sturen um (z. B. Nikret, Sulfat), mit Silberoxyd liefern zie die freien Basen R. As(OH), Arsoniumhydroxyde genannt. Diese sind dem Kali Ehnlich, reagieren stark alkalisch und ziehen an der Luft Wasser und Kohlensture an. Mit Sturen vereinigen zie zich zu Selzen; von guter Kristallisstionsfähigkeit zind meist die — normal zusammengesetzten — Platinehlorid- bzw. Goldehlorid-chlorwasserstoffsauren Salze:

so daß sie zur Abscheidung und Charakterisierung der betreffenden Besen dienen können; in diesem Zusammenhange sind auch die Doppelsalse mit Quecksilberchlorid bzw. -jodid zu nemm. Mit Jod vereinigen sich die Arsoniumjodide zu Perjodiden:

$$R_{i}AsJ + J_{i} = R_{i}AsJ_{i}$$

bei der Destillation über festem Kali sersetsen sich die Arsoniumenke unter Bildung der entsprechenden berbilken Arsine.

Tetramethylarsonium jodid, (OH.), AaJ, Dieses Sale entataht

stata, wenn hinreichende Mangen Jodmethyl auf Arsen oder Arsenlegierungen einwirken. Geht man z. B. vom Arsennatrium ana, so exhält man ohne weiteres (neben wenig Kakodyl und Trimethylarein) das quartitre Jodid [Oahours, Biche, A. 92, 361]. Hrhitet man feingepulvertes Arsen 1) mit Jodmethyl auf 160—175°, so entstaht die Verbindung (OH<sub>2</sub>), AsJ, AsJ,:

$$2 \text{ As} + 4 \text{ OH}_{\text{e}} \text{J} = (\text{OH}_{\text{e}})_{\text{e}} \text{AsJ}_{\text{e}}$$
, AsJ<sub>e</sub>.

Analog resultieren bei Verwendung von Arsennink haw. Arsenendmium die Doppelselse:

durch helie kunseniziarie Kalilauge werden elle diese Doppelverbindungen dereri gespelten, daß Tetramethylarsoniumjodid ungelöst bleibt [Cahours, A. 182, 198—200]. Achnlich liefert Arsenquecksilber, As, Hgs, mit CHsJ bed 120° das Doppelsels (CHs), AsJ, HgJs vom Sm. 184° [Partheil, B. 31, 596; Ar. 287, 187 (1899); Mannheim, A. 241, 196 und 214]. Man kann farner von Verbindungen ausgehen, die bereits ein oder mehrere Methyle an Arsen gebunden enthalten; so vereinigen sich Methylarsin, CHsAsHs, und Jodmethyl beim Erhitzen zum quaritren Jodid [Dehn, Am. 88, 129]. Kakodyl reagiert mit Jodmethyl ohne Wirmensfuhr nach der Gleichung:

$$\operatorname{LaA}_{\mathfrak{g}}(_{\mathfrak{g}}H\mathfrak{O}) + \operatorname{LaA}_{\mathfrak{g}}(_{\mathfrak{g}}H\mathfrak{O}) = \operatorname{L}_{\mathfrak{g}}H\mathfrak{O} R + _{\mathfrak{g}}[_{\mathfrak{g}}A_{\mathfrak{g}}(_{\mathfrak{g}}H\mathfrak{O})]$$

[Cahours, A. 122, 207]. Diese Reaktion dürfte wohl auch die Bildung des Tetramethylarsoniumjedide aus Kakodylsture und Jodnethyl bei Gegenwart der (reduzierend wirkenden) unterphosphorigen Sture [Auger, C. r. 142, 1158] erkitren.

Tetramethylarsonium jodid bildet würfelfürmige Kristelle (aus Alkuhel) oder glänsende Tafeln und beginnt sieh bei 170—180° au sersetzen; es ist leicht löslich in Wasser und Alkuhol, nicht löslich in Asther"). Bei der Destillation über festem Kall liefert es (abenso wie die Doppelsehm mit AsJ<sub>a</sub>, ZaJ<sub>a</sub>, OdJ<sub>a</sub>) Trimethylarsin. Mit Jod versinigt es sich zu dem Perjodid (OH<sub>a</sub>), AsJ<sub>a</sub>, braune, metallisch glänzende Nadeln.

Tetramethylarsonium-hydroxyd, (IH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>As(OH), wird sus dem Jodid und Ellberoxyd exhalten und stellt sehr zerflichliche Kristelltefeln von stark alkalischer Reaktion der [Onhours, A. 92, 861]. Die

Indohur respiret amorphes (getallies) Amen; vgl. Auguz, C. r. 145, 908-811.

<sup>&</sup>quot;) Ueber die physiologische Wirkung vgl. Bürgi, O. 07, I, 152.

sus dem chemischen Verhalten erschlossene Analogie der Bese mit den stärksten Alkalihydroxyden komte auf physikalischem Wege

besidigs worden [Bredig, Z. f. physik. Ch. 13, 801 (1894)].

Tetramethylarsoniumchlorid, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AsOl, entricht aus der Base durch Neutralisation mit Salmsture. Bemer obsrakteriniert als dieses Chlorid sind seine Doppelaalse: (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AsOl, HgCl<sub>2</sub>, weiße Nadeln, Sm. 175—176°; [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>PtOl<sub>2</sub>, kleine, gelbe Kristalle, die sich oberhalb 250° sersetmen; [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>As]AuOl<sub>4</sub>, gelbe Nadeln, Sm. noch nicht bei 288° [Partheil, B. 81, 596; Ar. 287, 188 (1899); Mannheim, A. 841, 197—198; 215—216].

Tetra methylarsonium bromid, (CH<sub>2</sub>), AsBr, wurde aus Kakodyl und Brommethyl neben Kakodylbromid erhalten [Cahours, A. 122, 207]:

 $[(OH_a)_aAa]_a + 2OH_aBr = (OH_a)_aAaBr + (OH_a)_aAaBr.$ 

Tetra athyl-arsonium jodid, (C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AaJ. Dieses Sals entetaltim allgameinen nach den gleichen Reaktionen, wie die Methylverbindung. So liefert Arsen, bzw. Arsensink, Arsensedmium, beim Hrkitzen mit Jod-athyl die Doppelverbindungen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AaJ, AaJ<sub>2</sub> bzw. (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AaJ, ZnJ<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AaJ, OdJ<sub>21</sub> die wieder durch Kochen mit konzentrierter Kalilange zu zerlegen sind [Cahours, Riche, A. 92, 864; 129, 200]. Bei der Destillation über festem Kali geben sie Triathylarsin [Cahours, A. 128, 202]; letzteres versinigt sich mit Jodathyl zu (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AaJ [Landolt, A. 89, 881].

Tetralthylareoniumjodid bildet farblose Prismen (ans Alkohol), die sich bei ca. 160° an auszeinen beginnen<sup>1</sup>). Mit Quecknilberjodid bildet es das Doppelsels (C<sub>a</sub>H<sub>a</sub>)<sub>4</sub>AsJ, HgJ<sub>a</sub> vom Sm. 112°, das auch direkt durch Erhitsen von Arsenquecksilber, As<sub>4</sub>Hg<sub>3</sub>, mit Jodkinyl auf 180° erhalten wird [Partheil, B. 81, 596; Ar. 287, 189 (1899); Mannheim, A. 841, 198 und 209].

Tetralthyl-arsonium perjodid, (C,H,),AsJ, aus (C,H,),AsJ und Jod in Alkohol, brauns Nadeln [Othours, A. 182, 215; Jörgensen, J. pr. [2], 8, 886].

Tetratthylarsoniumhydroxyd, (C.H.,),As(OH), aus dem Jodid und Silberoxyd, hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als weife, stark alkalisch resgierende, Wasser und Kohlensture anziehende Masse [Landolt].

Tetrathylarsonium chiorid,  $(C_0H_1)_4$ As $\Omega + 4H_0O$ , durch Neutralisation der Base mit HOl, sufficilisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Asther [Landolt, A. 89, 888]. — [( $C_0H_1$ )\_4As]\_PtOl<sub>10</sub> kleine orangegelbe Kristalle, Sm. 224 unter Zersetzung;  $(C_0H_2)_4$ AsOl, AnOl<sub>20</sub>.

<sup>5</sup> Pharmabulogische Whitenge Goxukju, C. 08, II, 1148.

schöne gelbe Nadeln, Sm. 171°; (C,H<sub>s</sub>), AsCi, HgCl<sub>s</sub>, kleine weiße Nadeln vom Sm. 189° [Lendolt, A. 92, 871; Partheil, B. 81, 596; Ar. 287, 189 (1899); Mannheim, A. 841, 199.—200; 213—214].

Tetrasthyl-arsoniumbromid, (C.H.), AsBr, ans der Base und Bromwamenstoffikure erhältlich, ist zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol [Landolt, A. 92, 871].

He words ferner sue dem Jodid durch Umsetzung mit Silbersulfat bei Gegenwari von Schwefelsture ein saures Sulfat (C,H,),AsHSO, erhalten [Landolt]. Ueber Doppelselse (C,H,),AsHIg, 2 BiHlg, vgl. Jörgensen, J. pr. [2] 3, 840, 842, 874.

-Bromathyl-triathyl-arsoniumbromid,

### (OH, Br. OH,)(O, H,), AsBr,

entsteht durch Digerieren von Trikthylarein mit Asthylenbromid bei 50° und ist die Muttersubstans der Acthylenbezatthyl-diarsonium (-arsammonium, -phospharsonium-)-Verbindungen (s. d.). Is ist Kufferst löslich in Wesser, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol. Beim Bahandaln mit Chlorailber wird nur das ionisierte Brom ausgetauscht unter Rildung des Sahus:

## (C,H,Br)(C,H,), AsOl,

des als Platinchloriddoppelsels isoliers werden kum. Läst man aber Bilberoxyd einwirken, so wird gleichneitig HBr abgespalten<sup>1</sup>) und es entsteht

Vinyl-trikthylarsoniumhydroxyd, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As.OH; dáram durch Neutralisation mit Salmature und Zpaatz von Platinchlorid das Sals [(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, ziemlich lösliche Oktaeder. Weniger löslich ist das Goldehloriddoppalasis [(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As]AuOl, [Hofmann, A. Spl. 1, 811—818 (1861/02)].

Tetra-n-propylarsonium jodid, (C,H<sub>2</sub>),AsJ, list sich am n-Propyljodid und Arsen (auch Arsensink, Arsennatrium) in analoger Weise wie die Mathyl- und Acthylverbindung bereiten [Cahours, C. r. 76, 752; Mannheim, A. 841, 200] und bildet weiße Nadoln, die sich bei en 150° su sersetzen beginnen und in Wasser und Alkohol leicht, in Asther nicht löslich sind. Versinigt sich mit Quecksilberjodid au dem Doppelsels (C,H<sub>2</sub>),AsJ, HgJ<sub>2</sub>, Sm. 120°, das auch direkt aus As,Hg, und n-Propyljodid bei 180° erhalten wird und mit frisch gefälltem Chlorsilber sich zu dem Sals (C,H<sub>2</sub>),AsJ, HgCl<sub>3</sub> umsetzt [Partheil, B. 81, 597; Ar. 287, 181—182; Mannheim, A. 841, 200 und 216—218].

Tetra-n-propylarsonium hydroxyd, (QH<sub>1</sub>), As. OH, ans dem Jodid oder dem Quecknilberdoppeljodid mit Hilbertoxyd, wurde noch nicht

<sup>)</sup> Im Gegeneta hierar wird in der Phosphogreihe Br darch Hydroxyl erseins unter Bildung der Oxidaylbase (OHOH, OH, OH, OH, OH,

in reinsm Zustande erhalten. Bei der trockenen Destillation bildet es Tripropyl-arsinoxyd, (C,H,),AsO, und anscheinend Dipropylarsin, das sich leicht zu Propylkakodylsäure oxydiert [Partheil, Ar. 287, 188—184 (1899)].

Tetra-n-propylarsoniumshlorid, (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>AsCl, enistable durch Neutralisation der Base mit Salaziure. (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>AsCl, HgCl<sub>2</sub>, weiße Nadeln vom Sm. 169°; [(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, kleine gulbrote Kristalle, Sm. 189°. (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>AsCl, AuCl<sub>2</sub>, Nädelshen, Sm. 127° [Partheil, loc. cit.; Mannheim, A. 341, 201].

Tetra-isopropylarsoniumjodid, (C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>)<sub>2</sub>AsJ, läät sich wie die Normalpropylvarbindung durch Erhitzen von Arsen mit Isopropyljodid darstellen und bildet Nadaln, die sich bei 150° zu zerzetzen beginnen. Das Doppelsals (C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>)<sub>2</sub>AsJ, HgJ, entsteht aus den Komponenten oder direkt aus Arsenqueckellber und Isopropyljodid und schmilzt bei 114° [Partheil, B. 81, 597; Ar. 287, 140; Mannheim, A. 841, 202—204; 219—221].

Tetra-isopropylarsoniumehlorid,  $(C_1H_1)_4$ AsOl, aus der Base mit Salzature, bildet zerfließliche Nadeln.  $(C_2H_1)_4$ AsOl, HgOl, Nadeln vom Sm. 171°;  $[(C_2H_1)_4$ As]\_PtOl, beginnt sich bei 211° su zerseisen.  $[(C_2H_1)_4$ As]AuOl, feine verfliste Nadeln, Sm. 186—188° [Partheil, Mannheim, loc. cd.].

Allyl-arsoniumverbindungen [Partheil, Ar. 987, 141 his 148; Mannheim, A. 841, 928—225]. Das Allyljodid resgist mit-Arsonquecksiber schon bei Wasserbadiemperatur sehr gists unter Bildung von Tetrasllylarsoniumjodid-Quecksiberjodid,

(O,H,), AsJ, HgJ,

gelbe Blättchen oder Tafeln, schwer löslich in Alkohol, viel leichter in Accton, Sm. 74°. Setzt sich mit friech gefälltem Chloraliber um zu dem Selz (C.H.). AsJ, HgCl., Sm. 72,5°.

Andere Allylarsoniumverbindungen, wie die freie Bese, das Chlorid und dessen Doppeleules, konnten bisher nur in öliger Form erhalten werden.

Tetra-n-butylarsonium jodid,  $(O_4H_0)_4$ AaJ, entsisht analog den misderen Homologen aus Arsen und n-Butyljodid bei 170—180°; kleine Nadah, die sich bei 145—180° unter Färbung zu zersetzen beginnen. Das Doppelsals  $(O_4H_0)_4$ AsJ, HgJ, entstaht außer aus den Komponenten auch bei der Einwirkung von n-Butyljodid auf Arsenqueckeilber; es bildet gelbe Nadah vom Sm. 109° [Partheil, B. 81, 597; Ar. 287, 141; Mannheim, A. 841, 904 und 881].

Tetra-n-butylarsonium chlorid,  $(O_4H_2)_4$ AsOl, and der Base und Salmsure, farbless hygrockopindia Kristalla. —  $(O_4H_2)_4$ AsOl, HgOl<sub>2</sub>, Oliga Troufen, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung strahlig-kristallizische

Weitere Arsonium verbindungen. Tabelle 8.

Name and Formal	8=.	Bildengoveleen	Literaturangaben
Trimethyl-tihyl- amountarjodid (OH <sub>ali</sub> (O <sub>1</sub> H <sub>a</sub> )AnJ	800—880°	Durch Schlinen von (C.H.)AsH, mit überneitlerigen Jod- mebyl	Dehn, Am. 22, 145
Trimethyl-allyl- aracatas-jodid (OH,MO,H,)AaJ	1	Durch Versisigung von (CH_1/C,H_1)As mis Jodnathyl	Dehn und Wilcoz, Am. 85, 21
Directly I-distiny I- excominated did (OH,),(O,H,), And	1	Ans Kakedyi und Jod- methyl bei gewikalisher Temperatar	Oaheurs, A. 92, 868; A. 182, 209
do. Perjodid (OH_)_(O_H_)_AsJ_	-	Ame (OH.) (OH.), Asi	Oshours, A. 92, 360 ; A. 193, 916
Dimetryl-disthyl- ernorium browld (OH_)_(O,H_)_Aribr	-	Ans Kakadyl und Brun- tikyl bei gewühnlicher Temperatur	A. 99, 868; A. 189, 9043
Dimethyl-dikihyl- aracutumehlorid (OH_l_(O_H_)_AsOl	1.	Ams Kakedyl und Calor- Ethyl bei 180°	Mbenda
Dimethyl-dikthyl- areodombydroxyd (OH_)_(O,H_)_As. OH	<b>-</b> .	Ann (OH.) (O.H.) Andre oder (OH.) (O.H.) Andre mits Hillermanyd	Rhenda .
Dinathyl-di-a- propyl-aramium- jodid (OH,),(O,H,),AaJ		Aus Kakodyl und n-Propyl- jodid bel 140°	Dehn, Am. 40, 184
Directly I-diso- propyl-areasizm- joild (OH,), (O,H,), AsJ	Operbally	Am Dimethylamin, (OH,), AsH, und Impropyl- jodid	Dehn, Am. 85, 19
Dinasibyl-diallyl- accentumiodid (OH <sub>a</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H <sub>a</sub> ) <sub>2</sub> A al	<u>-</u>	Ann Kalmdyl and G.H.J. ann (OH.), Ash and C.H.J.	Oabdurs, A. 199, 21 8 Dehn, Am. 85, 90
Dimethyl-dimbalgi- arminelodia (OH_)_(O_H_)_Asi	1850	Aus (CH.) AuH and Ind- buighodid	Dehn, Am. 31, 18

Name and Formal	Bea.	Bildungsweisen	Libraturangahan
Dimethyl-dilecemyl- arsonium jodid (OH <sub>0</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> AnJ	-	Ans Kakodyl und lacamyl- jodid	Cahours, A. 92, 264; A. 192, 219
Dinethyl-dilectaryl- amonium browid (OH <sub>a</sub> ) <sub>q</sub> (O <sub>3</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>p</sub> ånBr	-	Ans Kakedyl und Isonwyl- bromid	Oshours, A. 129, 212
Dimethyl-dicetyl- arconium jodić (OH <sub>a)s</sub> (O <sub>16</sub> H <sub>m)s</sub> AnJ	88 ble 84°	Ans Dimethylarsis, (CH <sub>2</sub> ), AnH, and Casyljodid, C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> J	Dehn, Wilcox, Am. 85, 19
Dimethyl-propyl- isommyl-arous no- jodid (OH <sub>2</sub> ),(O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )(O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> )AsJ	-	Ans (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )As und Isommytjodid bei 190°	Dehn, Am. 40, 198
Mathyl-irlithyl- arsoniumjodid (OH <sub>2</sub> )(O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ani	_	Ans Methylamin, OH,AsH., und Jodinyl	Dakn, Am. 28, 190
Asthyl-tel-n-propyl- armunium jodid (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> AnJ	237° TRIME Zers.	Am Asthylemin, C.H.AnH, und Hormalpropyljodid	Dehn, Am. 40, 118
Asthyl-telisopropyl- Arecuing jodid (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )(O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>0</sub> AsJ	-	Ans C.H.AsH. und Isopropyljedid	Dehn, Am. 40, 118
Asthyl-tellogmyl- amountunjodid (O <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )(O <sub>5</sub> H <sub>(1)</sub> ,AaJ	Ober- halb 950°	Ans C.H. ArH. and Isonawyijodid	Dehn, Am. 82, 145
Di-n-propyl-diso- anyl-areoniumjodid (O <sub>2</sub> H <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> AaJ	7	Am Disconnylareis, (0,H <sub>11</sub> ),AsH, und n-Prepyl- iodid bei 180°	Dehn, Am. 40, 198

Asthylenhexeathyl-diarsonium-Verbindungen, Arsammonium- und Phospharsonium-Verbindungen,

Aethylenhexelthyl-diarsoniumbromid enisieht durch direkte Addition von Trikthylarein an a-Bromkibyl-trikthylareoniumbromid (s. d.) bei 160°:

Mit Silberoxyd bildet des Disremiumbromid die Diargoniumbase: (O.H.), As. OH, OH, As. (O.H.),

aus der weitere Salze erhalten werden können, z. B. das Chloroplatinst [(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As—CH<sub>2</sub>.]<sub>2</sub>PtOl<sub>4</sub>, blaßgelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser, sowie das Chloraurat [(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As.CH<sub>2</sub>.]<sub>2</sub>, 2 AuOl<sub>4</sub>, galb, kristallinisch [Hofmann, A. Spl. 1, 316, 1861/52].

Last men auf des e-Bromkthylieikthylersoniumbromid Ammoniak bei 100° sinwirken, so erhält men Aethylentrikthyl-arsammoniumbromid nach der Gleichung:

$$(O_aH_a)_aA_a \cdot OH_a \cdot OH_a \cdot Br + NH_a = (O_aH_a)_aA_a \cdot OH_a \cdot OH_a \cdot NH_a$$

Hieraus entstaht mit Silberonyd die Arsammoniumbase, charakterisierbar als Ohloroplatinat [(C,H<sub>s</sub>),As.C,H<sub>s</sub>.NH<sub>s</sub>]PtCl<sub>s</sub>, Nadeln aus heißer Salusiure, oder als Ohloraurat [(C,H<sub>s</sub>),As.C,H<sub>s</sub>.NH<sub>s</sub>] 2 AuCl<sub>s</sub>, gelbe Blätter [Hofmann, A. Spl. 1, 318 (1861/62)].

Mudlich vereinigen eich e-Bromathyl-triathylphosphoniumbromid 1) und Triathylarein bei 100° zu Acthylenhexaathyl-phospharsoniumbromid:

$$(C_1H_2)_2P$$
,  $OH_3$ ,  $OH_3$ Br  $+$   $As(C_1H_2)_3 = (C_1H_2)_2P$ ,  $OH_3$ ,  $OH_3$ ,  $As(C_1H_2)_3$   
Br Br

Leisteres gibt mit Silberwryd in der Külte die freie Base, während in der Hitze Zersetzung eintritt nach der Gleichung:

$$(O_1H_2)_3P.OH_3.OH_3.A_5.(O_2H_2)_5 = (O_2H_3)_3P.OH_3.OH_3OH + (O_2H_3)A_5.$$
OH
OH
OH
OH

Oxtabyl-trillabylphosphoutunkydroxyd

Tribuylanda

Beim Keutrelisteren mit Sturen erhält man aus der Phospharsoniumbase die entsprechenden Selze, z. B. Chlorid und Jodid, die in Nadeln kristallisieren und leicht Doppelealse bilden; Chloroplatinat,

$$[(O_1H_1)_2P.O_2H_1.\Delta_2(O_2H_2)_2]PtOl_2,$$

kristellisiert aus Selasture in orangeroism triklinen Prismen [Hofmann, A. Spl. 1, 800 (1861/62)].

## V. Quintare Arslaverbindungen.

In dissur Reihe ist bisher nur das Pentamethylarein, (CH<sub>2</sub>),As, bekannt. Cahours erhielt es bei der Hinwirkung von Zinkmethyl auf Tetramethylarsoniumjodid:

$$2(OH_{2})_{4}A_{4}J + (OH_{2})_{4}Z_{2} = 2(OH_{2})_{4}A_{4} + Z_{2}J_{2}$$

<sup>7)</sup> Erhältifelt son Tribitylphosphin, (U.H.),P, und überschierigen Asthylenbromid bei gewühnlicher Tungenier [Hofmann, A. Spl. 1, 134].

jedoch nur in kleiner Menge. Hauptprodukt der Reaktion war Trimethylarsin, von dem die schwerer flüchtige, ebenfalls flüssige Pentaverbindung
durch Raktifikation getrennt wurde. Die gezinge Ausbeute wird verurmeht durch die Unbeständigkeit des Pentamethylareins, die es mit
analog susammengesetzten Körpern teilt<sup>1</sup>). Beweisend für seine Konstitution ist sein Verhalten gegen Jod, bzw. Salasäure, wobei Tetramethylarsoniumjodid, bzw. -ohlorid regeneriert wird:

$$(OH_a)_a A a + J_a = (OH_a)_a A a J + OH_a J,$$
  
 $(OH_a)_a A a + HOI = (OH_a)_a A a OI + OH_a$ 

[A. 122, 887—889].

<sup>7)</sup> Vgl. a. B. die Hickienistens des AsCL, sowie den Inichten Zerfall des Methylamintetrachloride.

#### Zwetter Tell.

# Arsinverbindungen der aromatischen Reihe.

Auch hier möge, wie bei der Festreihe und auf Grund dess gleichen Schemas (vgl. "erster Teil") der Beschreibung der einzelnern Gruppen vorangehen eine

Zusammenstellung von Synthesen aromatischer Arsinverbindungen.

- A. Direkte Synthesen, ausgehand von anorganisch gebundenem Arson .
- I. Primare Verbindungen.
- a) Primire Chloramine künnen durch Einwirkung von Arsentriehlorid auf Quecksilberdiaryl erhalten werden:

$$2 \text{ AsOl}_2 + (C_2 H_2)_2 \text{ Hg} = 2 C_2 H_2 \text{ AsOl}_2 + \text{HgOl}_2$$

b) Dialkylierte Basen, deren Parastellung sum Stickstoff unbeseintiet, geben mit Arsentrichlorid die Ohlorhydrate der enisprechendens Chlorarsine:

$$(OH_a)_aN \cdot O_aH_a + A_BOI_a = HOI_a \cdot (OH_a)_aN \cdot O_aH_aA_BOI_a$$

o) Beim Verschinelsen von primitren Aminen mit Arsensiure tritte der Arsensiurerest in die Parentellung sum Sticknioff, so daß p-Amino-aryl-arsinsäuren gehildet werden. Ist die Parentellung beseist, so erfolgt entweder keine derertige Arsenterung, oder es entstehen o-Amino-arylarsinsäuren:

$$\mathbf{NH_1} \cdot \mathbf{O_1H_1} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{O_1H_2} = \mathbf{NH_1} \cdot \mathbf{O_2H_1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{O_2H_2} + \mathbf{H_2O}.$$

d) Auch manche anders Körper wie Phenole, gewisse Indole, z. B. c-Methylindol lassen sich arsenieren:

$$C_9H_9N + A_8O_4H_9 = (C_9H_9N)A_9O_9H_9 + H_9O.$$
  
 $OH.C_9H_9 + A_9O_4H_9 = OH.C_9H_4.A_9O_9H_9 + H_9O.$ 

e) Bei der Einwirkung von arsoniger Säure bew. deren Salssen auf Diesoverbindungen wird die Diesogruppe durch Arson erseist derert, daß primäre Arsinsäuren enistehen:

 $EN=NX + As(OH)_s = RAsO(OH)_s + N_s + HX.$ 

IL Sekundare Verbindungen.

Beim Verschmeken von primitren Aminen mit Amensture werden, neben primitren Amino-arylarsinsturen, sekundire (p.p'-)Diaminodiarylarsinsturen erhalten:

$$2 \text{ NH}_{2} \cdot C_{2} H_{4} + A_{2} C_{2} H_{4} = (\text{NH}_{2} \cdot C_{2} H_{4})_{2} A_{2} O(OH) + 2 H_{2} O.$$

III. Tertitre Verbindungen.

a) Tertilire Areine enistation durch Binwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Areentrichlorid und Halogenaryl;

$$8 C_0 H_0 Br + As Cl_0 + 6 Na \Rightarrow (C_0 H_0)_0 As + 8 Na Cl + 8 Na Br.$$

b) Ashnlish wie unter a) reagieri Arsentrishlorid mit Phonyl-magnesiumhromid:

$$8 O_a H_a MgBr + AsOl_a = (O_a H_a)_a As + 8 MgBrOL$$

- B. Uebergangerealtionen zwiechen Verbindungen mit gleicher!)

  Radikalziffer:
  - L Ohne Valenswechsel des Arematoms,
  - a) Breatz von Halogen durch Sancretoff baw. Hydroxyl:
- 1. Primëre und sekundëre Halogenarsine geben mit Alkalien die enisprechenden Oxyde;

$$RAsOl_2 + 2 NaOH = RAsO + 2 NaOl + H_2O.$$
  
 $2 R_2 AsOl + 2 NaOH = [R_2 As]_2O + 2 NaOl + H_2O.$ 

2. Die primären Arainteka- und -oxyhalogenide, sowie die sekundären Araintrihalogenide geben mit Wasser die entsprechenden Arainnäuren:

$$BA_{0}Ol_{4} + 8 H_{1}O = BA_{0}O(OH)_{9} + 4 HOL$$
  
 $BA_{0}Oll_{1} + 9 H_{1}O = BA_{0}O(OH)_{9} + 8 HOL$   
 $B_{0}A_{0}Oll_{1} + 2 H_{2}O = B_{1}A_{0}O(OH) + 8 HOL$ 

8. Die tertifiren Arsindihalogenide geben mit Wasser im allgemeinen Oxyhelogenide, mit Alkali die entsprechenden Hydroxyde (oder Oxyde):

$$R_a \Delta s O I_a + R_a O = R_a \Delta s (O H) O I_a + H O I_b$$
  
 $R_a \Delta s O I_a + S N s O H = R_a \Delta s (O H)_a + S N s O I_b$ 

 Die quartitren Arsoniumhalogenide geben mit feueltiem Silberoxyd die entsprechenden Arsoniumhydroxyde:

$$R_{a}A_{b}J + A_{d}OH = R_{a}A_{b}OH + A_{d}J.$$

- b) Breets von Seneratoff durch Halogen.
- 1. Die primken und sekundken Arsinoxyde geben mit Halogenwassersioffshuren die entsprechenden Halogenarsine:

<sup>7</sup> D. h. disjunige Annahl Radikule, die auf ein Ameratum kommen, bielbt die gielehe.

$$BAs0 + 2HHig \approx BAsHig_s + H_s0$$
.  
 $[B_sAs]_0 + 2HOi \approx 2B_sAsOi + H_s0$ .

2. Die quaritiren Arsoniumhydroxyde werden durch Halogenwasenstoffsturen in die enisprechenden Arsoniumhalogenide übergeführt:

 $R_u \Delta s(OH) + HHig = R_u \Delta sHig + H_sO.$ 

c) Breaks von Halogen oder Sauerstoff durch Schwefel.

1. Primtre und sekundire Halogenarsine baw. Arsinoxyde gehen durch Schwefel wasserstoff in die entsprechenden Sulfide über:

 $RA_{0}C_{1} + H_{1}S = RA_{0}S + H_{1}O.$   $RA_{0}O + H_{2}S = RA_{0}S + H_{1}O.$  $[R_{1}A_{0}]_{1}O + H_{2}S = [R_{2}A_{0}]_{2}S + H_{2}O.$ 

2. Die primären und sekundären Arsinsäuren geben mit Bohwefelwessersjoff enisprechende (höhere) Bulfide:

 $RA_{1}O_{1}H_{1} + 2H_{2}S = RA_{2}S_{1} + 8H_{2}O_{1}$  $B_{2}A_{3}O_{1}OM_{2} + 2H_{3}S = R_{3}A_{3}S_{3}M_{3} + 2H_{4}O_{2}$ 

8. Die tertikren Arsinoxyhalogenide, -hydroxyde und -oxyde können mis Schwefelwasserstoff Sulfide geben:

 $R_{p}A_{0}(OH)OI + H_{p}S = B_{p}A_{0}S + H_{p}O + HOL$  $R_{p}A_{0}(OH)_{p} + H_{p}S = B_{p}A_{0}S + 2H_{p}O.$ 

d) Radikalvardopplung.

1. Prim Bre Areino zyde lasen sich zu Arsenoverbindungen, sekund Bre Areino zyde zu Tetrearyl-diersinen (Arylkakodylen) reduzieren:

$$8 RA = 0 + 9 H_1 = RA = 1 A = R + 9 H_2 0.$$

$$[R_1 A = ]_2 0 + H_2 = R_2 A = -A = R_3 + H_4 0.$$

2. Primere Arsine kondensieren sich mit primeren Arsinoxyden oder Chlorersinen zu Arsenoverbindungen.

 $RA_0H_0 + OA_0R = RA_0 : A_0R + H_0O.$   $RA_0H_0 + OI_0A_0R = RA_0 : A_0R + PHOL$ 

IL Uebergangereaktionen swischen Verbindungen mit gleicher Radikalsiffer, mit Valenzwechsel des Arsenatoms, und swar:

a) Unter Usbergung des Arsenstoms vom droiwertigen in den fünfwertigen Zustand.

 Anlagaring von Halogen an die primären und sekundären Halogenszeine (Aminoxyde), sowie an die tertiären Arsine:

$$RAsC_1 + CI_2 = RAsCI_2$$
  
 $R_2AsCI_1 + CI_3 = R_2AsCI_3$   
 $R_2AsI_2 + RII_3 = R_2AsRII_3$ 

 Ozydation der primären und sekundären Arsine, Halogenarsine, Arsinoxyde, Arseno- und Kakodylverbindungen zu den entsprechenden Arsinsäuren;

> $RAsO + O + H_2O = RAsO_2H_2$ .  $RAs : AsR + 2O_2 + 2H_2O = 2RAsO_2H_2$ .  $R_2AsO + 2H_2O + O_2 = R_2AsO \cdot OH + 2HO$ .

8. Anlagerung von Saneratoff oder Schwefel an die tertitren Arsine:

> $B_aA_a + O = B_aA_aO$ .  $B_aA_a + S = B_aA_aS$ .

4. Anlagerung von Schwefel an (niedere) Sulfide:

 $BAsS + Na_sS + S = BAsS_Na_s$ 

b) Mit Uebergeng des Arsenatoms vom fünfwertigen in den dreiwertigen Zustand:

Reduktion der primtren und sekundfren Areinsturen:

1. Zu Arsinen (mittels namierenden H):

 $\begin{aligned} & \text{RAsO}_{2}\text{H}_{2} + 8\,\text{H}_{2} = \text{RAsH}_{2} + 8\,\text{H}_{2}\text{O}.\\ & (\text{O}_{4}\text{H}_{4})_{2}\text{AsO} \cdot \text{OH} + 8\,\text{H}_{2} = (\text{O}_{4}\text{H}_{4})_{2}\text{AsH} + 8\,\text{H}_{2}\text{O}. \end{aligned}$ 

2. Zu Halogenarsinen, Arsinoxyden, Arseno-bzw. Kakodylverbindungen:

 $RA_{1}O_{1}H_{1} + 4HJ = RA_{1}J_{1} + 8H_{1}O + J_{1}.$   $RA_{1}O_{1}H_{1} + H_{1} = RA_{1}O + 2H_{1}O.$   $RA_{1}O(OH)_{1} + 4H_{1} = RA_{1}: A_{1}R + 6H_{1}O.$   $RA_{1}O(OH)_{2} + 8H_{2} = RA_{1}-A_{1}R_{2} + 4H_{2}O.$ 

8. Gleichzeitige Reduktion und Schwefelung einer Areinshure:

RAsO(OH), + 2 H<sub>s</sub>S = RAsS + S + S H<sub>s</sub>O.

4 Reduction textilizer A reinoxyde su textilizen A

4. Beduktion tertiarer Arsinoxyde zu tertiaren Arkinen:  $B_{a}A=0+H_{a}=B_{a}A=+H_{a}O.$ 

C. Uebergangsreaktionen swischen Verhindungen mit ungleicher Rectivalsiffer:

L Ueberführung radikalärmerer in radikalreichere Ver-

bindungen:

a) Uebergang eines primären Arsins in eine quartare Arsoniumverbindung durch Einwirkung von Halogenalkyl:

 $O_{H_a}A_aH_a + 8 OH_aJ = O_aH_a(OH_a)_aAaJ + 2 HJ.$ 

b) Ueberführung eines primär en Chlorersins in ein sekundäres durch Behandeln mit Queckeilberdiaryl:

2 RAsOl, + (E'), Hg == 2 RR'AsOl + HgOl,

o) Usbergang since primaren Chlorarains in ein tertiares Arain durch Hinwirkung von Halogenaryl und Natrium:

$$BAsCl_a + 2B'Br + 4Na = B(B')_aAs + 2NaCl + 2NaBr.$$

d) Primere und sekundere Halogenarsine geben mit Zinkalkylen (Magnesiumhalogenalkylen) tertiere (fettaromatische) Arsine:

$$RAsOl_1 + Zn(R)_2 = R(R)_2As + ZnOl_2$$
  
 $2R_2AsOl + Zn(R)_2 = 2R_2R'As + ZnOl_2$ 

e) Tertiüre Arsine versinigen sich mit Halogenslkylen zu quartären Arsoniumhalogeniden:

$$R_AAs + R'J = R_AR'AsJ.$$

II. Ueberführung radikalreicherer in radikalärmere Verbindungen.

a) Uebergang quarturer Amoniumverbindungen in tertiture Arsine:

$$R_aR'AaJ \rightarrow R_aAs + R'J.$$
  
 $R_aR'As.OH \rightarrow R_aAs + R'.OH.$ 

b) Uebergang eines tertiären Arsindihalogenids in ein sekundäres Halogenarsin:

$$R_B A_B C I_B = R_A A_B C I_B + R'C I_A$$

e) Usbergang eines sekundaren Arsintrichlorids in ein primares Chlorarsin:

$$(0_aH_a)_aAaOl_a \rightarrow O_aH_aAaOl_a + O_aH_aOl_a$$

d) Tertiure aromatische Arsine können durch Erhitzen mit Armentrieblorid auf höhere Temperatur in primure Oblorarsine verwandelt werden:

R.As + 2 AsOl. = 8 RAsOl.

Vergleicht man die Synthesen al ip hat ischer und aromatischer Arsinverbindungen mitzinander, so ergibt sich, daß die Uebergangsreaktionen in beiden Beihen vielfach die gleichen sind. Hisr ist jedoch ein sehr wichtiger Zusatz zu machen, ohne walchen die obige Zusammenstellung ein unrichtiges Bild ergeben würde. Im Gegensetz zur aliphatischen tretzn in der aromatischen Beihe die kernsynthetischen Beaktionen, die in der gegebenen Uebersicht nicht berücksichtigt werden konnten, in ihre Bechte. Die außerordentliche Bereicherung, die das Material namentlich der primären aromatischen Verbindungen in der neuesten "biologischen" Pariode der Arsenchemie erfahren hab, ist zu einem graßen Teil der Anwendung der Kernsynthese, also der Binführung und Umformung von Substituenten im Benzolkern, zu verdanken. Hiervon wird unten noch öffers die Rede sein (vgl. "primäre Arsinsturen mit aubstituiertem Kohlenwasserstoffest").

# I. Die primären Arsinverbindungen.

#### 1. Primare Areine.

## a) Mit Kohlen wasserstoffrest

Durch energische Reduktion der primitren Areinsturen (s. d.) mit naszierendem Wasserstoff gelangt man zu den entsprechenden primitren Areinen. Diese sind ausgestichnet durch große Veränderlichkeit, insbesondere sind sie kußerst oxydabel; sie besitzen ferner keine basischen Eigenschaften.

Phenylarsin, C.H. AsH., wird durch Reduktion von Phenylarsine Eure mit amalgamiertem Zinkstanb und Salzature und Extrahieren mit Asther bereitet [Palmer, Dehn, B. 84, 8598] 1):

$$C_0H_0A_0C_0H_0 + 8H_0 = C_0H_0A_0H_0 + 8H_0C_0$$

He stellt ein durchsichtiges, sehr sierk lichtbrechendes Oal von eigentümlichem, etwas an Phenylisonikril erinnerndem Garuch dar; Sd. 148°. An der Luft oxydiert es sich zu einem fasten, galben Körper, wahrscheinlich Arsenobensol, C.H.As=As.C.H., (s. d.); Salpetersture oxydiert es zu Phenylarsinesture. Beim Hrhitsen mit Jodalkylen liefert Phenylarsin Phenyltrialkylarsoniumjodide [Dehn, Am. 38, 147], während es, für sich allein über 800° erhitzt, in Triphenylarsin, Arsen und Wasserstoff zerfällt [Dehn, Am. 40, 117]:

$$8 C_{a}H_{a}A_{a}H_{a} = (C_{a}H_{a})_{a}A_{a} + 2 A_{a} + 8 H_{a}$$

Bensylarsin, C.H. (CH. AsH., entershi analog durch Reduktion von Bensylarsinskure mit Zinkstanb und Salasture; gelbliche Filissig-keit, die unter 262 mm Druck bei 140° siedet. Vereinigt sich mit Flatin-chlorid zu C.H. (CH. AsH. PtCl. (P); durch Oxydation an der Lufs geht en in Bensylarsinskure und ein rotes Produkt, visilaicht [C.H. As]., über; eine Ehnliche, polymere Arsenoverbindung scheint sich auch beim Erhitzen des Arsins auf 250° zu bilden [Dehn, Am. 40, 118 und 120].

# b) Primare Arsine mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest.

Primäre substituierte Areine nind von Kahn dargestellt und untersucht worden. Dieselben entstehen aus den entsprechenden substituierten

<sup>1)</sup> Hach Kahn [Ohem, Ng. 1919, 1000] ist as kninesvegs nötig, den Zinkstrab so analgamisren. Wesenblich ist dagegran, daß das gebildete Anda sofort dam Reaktionschaften entrogen wird, was ann besten darch Vormalens der Reaktion in sirömunden Wasserdampf gischicht. Kahn beschreibt des Phanylamin als gins anßerordenblich giftige Substans, die die Schleinbliche bestig angreife und ench auf der Haut sehr sehmenhafte Verkinnungen und Beistindungen hervorreit. Bd. 26° unter 9 mm, 6d. 20° unter 10 mm Druck.

Arsinelluren 1) durch emergische Reduktion in seurer Lösung mit naszierendem Wasserstoff. Im Gegenseiz zum Phenylarein sind die substituierten Arsine, welche selebildende Gruppen im Molekül enthalten, vorhältnismäßig beständig und ungiftig und besitzen therapeutische:
Wirkung, z. B. bei trypesiosomeninfizierten Tieren; eine praktische:
Verwendung in der Modisin hat sich daraus allerdinge inoch nicht ergeben [Chem. Zig. 1912, 1090; D.R.P. 251 571, O. 12, II, 1415], Vorts
chamischen Standpunkt hervorsuheben ist die Fähigkeit der Arsine, mitden primären Helogenerainen bzw. den primären Arsinoxyden unterBildung von Arsenoverbindungen (z. d.) zu reesgieren;

 $RAsH_s + RAsCl_s = RAs : AsR + 2 HOl, bsw.$  $RAsH_s + RAsO = RAs : AsR + H_sO.$ 

Diese Reaktion ist von besonderem Interesee, weil sie durch Hinwirkungsteines Arsine auf ein Arsinoxyd (Chlorarain) mit anders gearteten:
Kohlenwassentoffrest die Synthese von unsymmetrischen Arseneverbindungen zuerst ermöglicht hat:

 $RA_0H_0 + R'A_0O = RA_0 : A_0R' + H_0O$ [R. Kahn, los. cit.; D.R.P. 254 187].

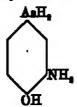
4-Aminophenyl-arsin, NH<sub>2</sub>.O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsH<sub>2</sub>. 4-Aminophenylarsin-sture wird in Methylalkohol mit Zinkstanb und Saksture reduxiert, worau s' man vom Ungelösten abfiliziert und mit Natronlauge alkalisch macht. Mass destilliert nun mit Wasserdampf und entzieht das Produkt dem Destilliest durch Achter. Beim Verdunsten hinterbleibt das Arsin als farbloses ():e1 vom Sd. 182° unter 10 mm Druck, leicht löslich in Alkohol, Aether. Bisenzig, schwer löslich in Wasser. An der Luft scheidet es infolges Oxydation alsbald einen Niederschlag von galbem Diamino-arsenobenzes aus [Kahn, Chem. Zig. 1912, 1099; D.R.P. 251 571, G. 12, H. 14151.

p-Phenylglycin-arein, OOOH, OH, NH, OgH, AsH, p-Phenyl-glycinardinature wird mit Zinkstanb und Salasture redusiert. Ans deres Filirat vom ungelösten Metall fillt Natriumaostat das Zinksalz dess Phenylglycinarsins als weißen Niederschlag ans. Durch Umsstungs mit Soda gewinnt man daraus eine Lösung des Natriumaslass, aus deres Salasture das freie Phenylglycinarsin abschaidet. Schwach gelblichen Niederschlag, fürbt sich beid tiefer gelb und zameint sich beim Erhitzers, indem es sich über 100° dunkel fürbt. In Wasser, Alkohol, Aether sehr schwar löslich [loc. cit.]

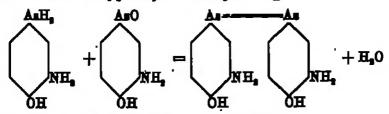
<sup>7</sup> Oder ench est 'den entspreshenden Anthonyden bew. Ammoviebledungung.

4-0 xyphenylarsin, OH. C.H. AsH. Man redusiart 4-0 xyphenylarsineture (s. d.) mit Zinkstanb und Salusture, filtriert vom Ungelösten und schüttelt mit Aether ans. Dem Aether wird das Reaktionsprodukt durch Natronlange entsogen und aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensture gefällt. Weißer Niederschlag, der sich unter Gelbfärbung beim Aufbewahren verändert und schließlich rot wird. Fürbt sich beim Erhitzen auf 75° dunkel und sersetzt sich vollständig bei 155°; löslich in Natronlange, sohwer in Wasser, Alkohol [loc. cit.].

8-Amino-4-oxy-phenylersin



Man reduxiart 8-Nitro-4-oxyphenylarsinskure (s. d.) mit Zinkstanb und Sakssture. Aus der schließlich entfürbten, filizierten Lösung kristelliziert beim Abkühlen das Chlornink doppelsals des Resktionsprodukten, das man mit Natziumscetat serlegt. Das in Freiheit gesetzte Arsin wird in Asther aufgenommen, dem Asther durch Natzonlauge entsogen und aus dieser Lösung durch Hanigalure abgeschieden. Pulver, fürbt sich oberhalb 100° dunkel und sersetzt sich vollkommen bei 185°; löslich in Natzonlauge und Sakssture, Alkohol und Asther, sehr wenig löslich in Wasser [los. cit.]. Die Substans ist interessent wegen ihrer guten therapeutischen Wirkung und ferner wegen ihrer Verwandischaft mit der Base des Salvarsans (s. d.), in welche sie durch Kuppeln mit 8-Amino-4-oxyphenylarsinoxyd übergeht:



[Kahn, Chem. Ztg. 1912, 1099 und D.R.P. 254 187].

## 9. Primere Helogenarsine.

## a) Mit Kohlenwasserstoffrest

Versuche, diese Körper nach Friedel und Grafts aus Kohlenwassersieff und Arsentzichlerid bei Gegenwart von Aluminiumchlerid zu synthetisieren, sind gescheitert; dagegen entstand beim Durchleiten der Dämpfe von Bensel und AsCl, durch ein glübendes Rohr Phenyldichlorarsin, das sich aber vom gleichzeitig gebildeten Diphenyl nicht recht trennen ließ [La Coste, Michaelis, B. 11, 1888; A. 201, 191, 198]. Zur Darstellung der Arylhalogenarsine setzt man entweder die entsprechenden Queckellberdieryle mit Arsentrichlorid um:

$$(O_0H_0)_0H_0 + 2 A_0O_0 = 2 O_0H_0A_0O_0 + H_0O_0$$

oder man erhitat die Triarylarsine (s. d.) mit Arsentrichlorid auf höhere Temperatur:

$$(0.H_a)_a Aa + 2 AaOl_a = 8 O_a H_a AaOl_a$$

Michaelie gibt der zweiten Reaktion den Vorzug, da die mittels Quecksilberdiaryl beredicten Arsenverbindungen biswellen hartnäckig Quecksilberehlerid festhalten.

Die Arythalogenarsine gehen mit Alkalien in die Arytarsine zyde über, aus denen sie umgekehrt durch Einwirkung starker Halogenwasserstoffsturen erhalten werden können. Die Jodansine sind lebhaft gelb bis gelbrot gefürbt.

Phenyldichlorarsin, C.H.AsCle, hildes sich auch aus Arsenobensel (s. d.) und Ohlor [Michaelis, Behulte, B. 14, 919]:

Ueber die Darstellung mittels (C.H.).Hg\*) vgl. Michaelis, B. 8, 1817; M., Le Coste, A. 201, 196; mittels (C.H.).An M., Heese, B. 15, 2876; M., Loesner, B. 27, 284. He ist eine furblem, stark lichiprobands Flüssigkeit, die bei 280;—2624 siedet, an der Left kann raucht und gegen Wasser berifindig ist. Biecht in der Khlie schwach, in der Whrste seherf und stechend und wirkt, auf die Haut gebracht, heftig kinent.

Phenyldibromarsin, C.H. Andr., Bildung and Phenylarsinoxyd, C.H. Andr. und stacker Brommanutoffsture beim Brownen [La Coste, M., A. 201, 203]. Farbless oder sakwach galba Finnigknii, die bei 285° richt unsersetzt siedet. Entfällt mit Brom nach der Gielekang:

Phenyldijodarsin, C.H.AsJ., che reis, ölige Filmighnit, entstaht abenfalls aus dem Phenylarsinoxyd und Jodwannstoffsture, farner auch beim Aufbewahren von Jodarsene bennel (a. d.):

$$(C_1H_1)_1Au_2I_1 + O_1 + H_2^{*}O = C_2H_2AuI_1 + C_2H_2AuO_2H_2$$
[M., Schulte, B. 14, 918; 13, 1953].

Wie Quasimiliberdiphenyl rengiers each Magnetimediphenyl: Wage, A. 989, 897.

# Hemelege Arylhalegenarsine. Tabelle 4.

Name and Formal	8m.	84.	Bildungsveise	Literatur- angaban
9-Methylphenyl-dishlor- arsin, e-Tolyidishlorerein C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> < (1) OH <sub>5</sub> (2)	_	264° in 00,	Am Queckeliber- o-ditolyl und Amer- tricklorid	La Coste, Michaelis <sup>1</sup> ), A. 201, 248
8-Methylphanyl-dichlor- urdn, m-Tolyldichlorarsin O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <0H <sub>2</sub> (1) (3)	_	270*	Aus m-Tritolylamin und Arsantricklorid bei 800°	м., А. 250, 220
4-Methylphenyl-dichlor- amin, p-Telyldichlorarein C <sub>b</sub> H <sub>4</sub> < CH <sub>4</sub> (1) (4)	81*	967° in 00 <sub>3</sub>	Ans Queckellber- p-dimyl and Amen- trichlorid; and Tri-p- inlylamin and AsOl, het \$80-940°	La Coste, M., A. 201, 948 M., A. 209, 801
General dishloration Calla CHa CHa An Cha	-	175° rasise 50 mm Drusk	Am Tribensylamia and Assentrichkeid bel 160—180°	M., Pastow, A. 300, 91
9,4-Dimethyl-phenyl- dichlorarein, m-Xylyi- dichlorarein AsOl, (1) O.H., (2) OH., (4)	49-45*	978*	Ans Quaskellbar- di-zylyl und Arsen- trishkerid; sus Tri-m- zylylarsin und AsCl, bei 240°	M., A. 250, 230
2.E-Dimethyl-phenyl- dichlorarsia, p-Xylyldichlorarsia AsOl <sub>a</sub> (1) OH <sub>a</sub> (2) OH <sub>a</sub> (8)	68*	265*	Aus Queskeilberdisyly und Amentrichlorid. Aus Tri-p-zylylarsia and AsOl, bei 220°	M., A. 890, 380
2.5-Dimethyl-phenyl- dijodenis AaJ. (1) OH. (2) OH. (5)	4,		Am 2,5-Dimethyl- phanyl-actinoxyd wad Jedwanenioffsture	M., A. 260, 227
S,4,5-Trimethyl-phenyl- dichloramin, Pasadosumyl-dichlor- sydn C,H <sub>a</sub> (AsCl <sub>a</sub> (1) CH <sub>a</sub> (2) (CH <sub>a</sub> (4) CH <sub>a</sub> (5)	89,50	190° traduc 80 mm	Aus Tripseudocumyl- arsin und Ausstri- chlorid bei 200*	M., A. 200, 300

<sup>7</sup> Der Heme Michaelis im im nachfolgunden bludg mit M. abgehtreit. Beräheim, Bundbeck der erganischen Armayarbintungen.

Rame and Formal	Ba.	8d.	Blidnegsweise	Literatur- angaben
4 imprepyl-phenyl- dichloratedn, p-Oumyl-dichloratedn O.H. AsOl. (1) OH(OH.), (4)	_	170° uniter 80 mm	Am Triounylands und Aramiriahlorid bel 170°	Michaelia, A. 880, 840
TartBuiyi-phonyi- dishloraysin C.H. < O(OH),	_	175—180° unior 90 mm	Ans Tri-(tartbuly)- phenyl)amin und Amen- trichlorid bei 200°	M., A. 250, 841
e-Maphiyl-dichloramin C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ≜eCl <sub>1</sub>	eş.	_	Ans Quasiciliber-a-di- naphtyl und Arsen- trichlorid. Ans a-Trinaphtyl- arein und AsG,	Kelbe, B. 11, 1508; M., Schulte, B. 18, 1984 M., A. 830, 842
β-Maphtyl-dichloromin O <sub>26</sub> H <sub>7</sub> AnCl <sub>0</sub>	00*	-	Am Queckellber-f-dl- naphtyl und Aram- trichlorid	ML, A. 850, 841
Hiphenyl-p-chlorensin, 4-Pasnylben sol-ohlor- areta C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , O <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , AaOl <sub>2</sub>	74*		Ans Archeoxyd dereh Koshen mis kussen- telerter Belsellere	Lottermann, Dim., 8, 32, Rostock 1911.

## b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest

Primere Halogenardne mit substituiertem Aryl entstehen zum Teil nach den gleichen Beaktionen wie die vorstehend beschriebenen mit Kohlenwasserstoffrest, namentlich auch aus den entsprechenden Arsinoxyd en durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsturen; manche, namentlich Jodarsine, wurden durch Beduktion der Arsinsäuren dargestellt.

4-Jodphenyl-dijodersin, J.O.H.AsJ, goldgebe Nadeln vom Sm. 80°, wird durch Hinwirkung von konzentrierter Jodwanserstoffslure auf p-Jodphenylarsinsture (c. d.) sowie als Nebenprodukt bei der Danstellung der letzteren erhalten:

J. C. H. AsO. H. + 4 H.J = J. C. H. AsJ. + 8 H.O + J. White mis Wasser das Oxyd J. C. H. AsO [Mameli, Patta, C. 09, I, 1091; H. 1858; biologische Wirkung C. 11, H. 628].

8-Nitrophenyl-dichlorarsin, NO<sub>a</sub>. O<sub>a</sub>H<sub>a</sub>AsOl<sub>a</sub>, kleine, weiße Kristelle vom Sm. 46—47°, entsteht am dem Totrachlorid durch Behandeln mit überschüssigem Dinitro-arsenobenzol [M., Loesner, B. 27, 269];

 $(NO_2 \cdot O_2H_1A_2)_2 + 2NO_2 \cdot O_2H_1A_2O_2 = 4NO_2 \cdot O_2H_1 \cdot A_2O_2$ 

8-Nitrophenyl-dibromarsin, NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AsBr<sub>2</sub>, kleine weiße Kristelle, wurde sus der Arsentverbindung durch Einwirkung von Brom in Petrolläher gewomen:

 $(NO_3 \cdot O_3H_4As)_3 + 9Br_3 = 9NO_3 \cdot O_3H_4AsBr_3$ 

B. 27, 269]. Analog entateht

8-Nitro-4-Methylphenyl-dibromarsin, NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)AzBr<sub>2</sub>, weiße oder schwach brünnliche Schüppchen, die sich bei 260° zarsetzen [Michaelis, A. 330, 816].

4-Aminophenyldichlorarsin-Chlorhydrat, HOL, NH. C.H. AsCl.,

Nädelchen vom Sm. 189—140°, in unreinem Zustand bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf 4-Aminophenylareinsture beobachtet [Hhr-lich, Beräheim, B. 48, 920], wird rein aus p-Aminophenylareinoxyd und Salsature erhalten. Analog entsteht das Bromarsin-Bromhydrat, lockere, kristallinische Masse, Sm. um 184°, und das Jodarain-Jodhydrat, Letztures wird jedoch vorteilhafter durch Reduktion der p-Aminophenylarsinature mit Jodwasserstoffsture dargestellt; lebhaft gelbes, kristallinisches Pulver, verfüssigt sich oberhalb 90° ohne scharfen Sm., löst sich in Wasser farblos auf unter hydrolytischer Spaltung in Arsinoxyd und Jodwasserstoffsture. Diese drei Halogensreine serfallen in der Hitze nach der Gleichung:

HHIg, NH,  $O_2H_1A_3HIg_2 = A_3HIg_4 + O_2H_2NH_2$ [Bertheim, B. 44, 1070—1073].

4-Acetaminophenyl-dishlorarsin-Semichlorhydrat [C.H.O.NH.C.H.AcCl.], HCl. Darstellung durch Reduktion von 4-Acetamino-phenylarsinskure (s. d.) mit Phosphorizichlorid in Emigestar; derbe, warsige Kristellgebilde, Sm. 187° unter Schkumen [Bertheim, B. 44, 1074].

4-Dimethylamino-phenyldiehlorarsin-Chlorhydrat, HOL, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.AsOl<sub>2</sub>, feine weiße Nadaln, Sm. 116°, entstaht aus dem Areinoxyd und starker Saksilure; analog mittals Bromwanerstoffblure das Bromarsin-Bromhydrat [M., Babinerson, A. 270, 142]. Ebenfalls aus den Areinoxyden und den entsprechenden Halogenwanerstoffsituren entstehen folgende

Hemologe und substituierie Dialkylamine-arylhalogenarsine. Tabello &

2.22		
Rame und Formel	Bo.	. Literaturangaben
4 Dikthylamino-phenyldichloramin-Galor- hydrai HOL (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> AsOl <sub>2</sub>	189*	M., Babinerson, A. 270, 149
4-Dimethylamino-4-hromphenyi-dishlor- antis-Calorhydras, HOI, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Br)AsOl <sub>2</sub>	1150	Mroeskowski, Disser- intion, Rosinek, 1910.
Bromania-Bromhydrat  Jodannia-Jodhydrat	145° u. Sees,	Rostock, 1910, 8, 86 42

Name and Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Dimethylamino 2-mathylphanyldichlor- arch-Chlorhydrat HCL, (CH),N. O.H.(CH)A.Cl.	1190	Mrocukowski, Dimer. intion, Rostock, 1910, E. 51
4-Dimethylauda c-3-methylphusyl dichlorarda-Ohlorbydrat HOI, (OH <sub>2</sub> ),N. O <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH <sub>2</sub> )AsOl <sub>2</sub>	145*	Michaelis, A. 368, Blu: Mroczkowski, Dim., B. 56—57
Bromanto-Brombydrat	1664	
Jodani z Jodhydrat	-	
4-Dimethylamino-9,5-dimethylphonyl- diablements-Chlorhydrai HUI, (OH <sub>6</sub> ),5. O <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH <sub>6</sub> ), . AsOl <sub>4</sub>	186*	Mroeskowski, Diss., 8. 61
Bronsunda-Bromhydrat	160°	
4-Dimethy lamino-napirtyl-dishlorumia- Chlorhydrab ArCl <sub>a</sub>	_	Mrosskowski, Dies., S. 65
Bromanda-Brombydrat	_	
S.Dimethylamino-cambiyldishlorumis-Chlor- hydrat, HOL, (OH,), M. O <sub>Le</sub> H, As OL	158*	Mbenda, 8. 68
Bromanin-Bromhydrai	168*	
4-Dimethylamino-S-matheny phenyldichlor- arela-Oblorbydrat HOL, (OH <sub>2</sub> ), N. O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (O. OH <sub>2</sub> ), AsOl <sub>2</sub>	188*	Ebenda, 8. 7570
Bromarda Brombydrat	_	<b>,</b>
Jedanin-Jodhydrai	924	

## 4-Phonylglysindichlorarein-Chlorhydras, HOL COOH.CH, MH. C.H.ACC.

Hise Library von p-Phenylgiyein-arabettare (a. d.) in starker Sakature wird in (imprewert einer Spor Jod wassensichtiger bei ~10° mit sehwelliger Stare redusiert, werant des Chlorarata kristallinisch ausfällt [D.R.P. 251 104, C. 18, H, 1414 u. D.R.P. 254 187].

4-Amine-S-nitro-phonyl-dijedarsin, (RH<sub>2</sub>(RO<sub>2</sub>). C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AsI<sub>2</sub> fm. 90°, werde durch Behandeln der entsprechenden Arabalane mit Jodwansentoffskure in gelinder Whene erhelten [Mambli, C. 60, II, 1887].

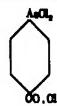
4-Mathoxyphoxyldichlorarein, Anisyldichlorarein, OH,O.C.H.Astil, estable pack der allgemeinen Bildungsweise der Halogenneise mit Kohlenwamerakoliteit durch Bildungsweise zur Austrickehlorid sinf 200° [M., Weits, B. 20, 51]. Farbless Ericaliments Sm. 48°, Sd. 180° unter 30 mm, 980° unter 117 mm [Michaelis, A. 220, 998]. Analog am Triphenetylarein bel 220° wurde erhelten das

4-Acthoxyphenyl-dichlorarsin, Phonetyldichlorarsin, C.H.O. C.H.A.C., Ed. 198° units 28 mm [M., A. 200, 299].

4-Carboxy-phenyl-dichlerarsin, Bennarsinehlorur, OOOH.O.H.AsOl.-Derstallung am dem Jodur mittels Oblowdber, besser and der p-Bennarstadlure durch Phosphoriziehlorid. Farblice Madels, Sm. 157—158\* [La Coate, A. 208, 16].

4-Carboxyphenyl-dijodarsin, Bennarsinjodär, COOH.C.H.Asi, existant durch Reduktion der Archettere mit Jodynamerstoffsture und Phasphor in der Wärme [La Coste, A. 208, 15]. Gelbe, wollige Radain aus Chloroferm, darun Sm. La Coste mit 1886, Bertheim mit 1720 angibt [B. 41, 1857].

Shureshlorid des Bensarsinehlorüre



Dieso Substans wird durch Behandaln von Bennareinsklorür oder von bennareiniger Sünre, COOH. C.H. An(OH), (a. d.), hav. deren Anhydrid mit Phospher-pentachlorid erhalten. Ziemlich bewegliche, an feschier Luft ranchende Flündgleit, löulich in Chloroform, Asther, Bensol; Sd. 189—190° unter 19 mm Druck [Franz. P. 441 215] Rep. Chem. 1919, 505]. Verhält sich gegen Alrohole und Phosole wie Bensoyichlorid [vgl. Fourneau, Occhelin Chem. Sig. 1918, 1914].

## 8. Primare Arginoxyde,

## a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese eind durch Behandeln der Halogenareine, meus der Chlorstreine, mit Wasser und Alkali oder Alkalikerbonat erhalten worden:

$$C_aH_aA_BOI_a + Ne_aOO_a = C_aH_aA_BO + 2NeOl + OO_a$$
.

Sie stellen fuste, weiße Körper dar, die weniger gut krietallieieren als die Arsinskiren; beim Erhitzen über ihren Schmelspunkt zemeisen sie sich, nicht selten unter Bildung eines terbikren Arsine:

$$30_{\rm p}H_{\rm p}\Delta {\rm s}0 \Leftrightarrow (0_{\rm p}H_{\rm s})_{\rm p}\Delta {\rm s} + \Delta {\rm s}_{\rm s}0_{\rm p}$$
. Triphenyl-arith

Die primitren Arsinotyde besitten ferner einen amphotoren Charakter; die lösen sich sowohl in starken Säuren (mit Halogenwassenstoffsäuren werden die Halogenszeine surückgebildet), als auch in kaustischem Alkali (nicht oder nur wenig in Alkalikurbonat und Ammoniak). Die diesen salsartigen Alkaliverbindungen entsprechenden "arylarstnigen Säuren" RAs(OH), sind jedoch nur annahmsweise bekannt; bester charakterisiert

sind thre Bater, RAs(OR<sub>1</sub>)<sub>2</sub>. — Mit Oxydationsmitteln gehen die Arsinoxyde in die Arylarsinskuren über:

$$0_{1}H_{2}A_{2}O + O + H_{2}O = 0_{2}H_{2}A_{2}O_{2}H_{2}$$

während mit Reduktionsmitteln Arsenoverbindung en enistahen:

$$2O_4H_2AsO + 2H_3 = O_5H_6As : AsO_5H_4 + 2H_2O$$
.

Areacobeased

Phenylarsinoxyd, C.H.AsO, wird aus Phenyldichlorarsin durch Behandlung mit Wesser und Bods und Umlösen des ausgeschiedensn festen Kuchens mit Alkohol schalten [La Coste, Michaelis, A. 201, 200]; kristallinische Krusten von charakteristischem, an Anis erinnerndem Geruch, reist beim Hrwitzmen die Schleimhäute heftig. Es ist mit Wasserdampf etwas flüchtig, löslich in Benzol, helfem Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Salmäure wird das Chlorür surückgebildet; Naironlange löst das Oxyd leicht, nicht aber Ammoniak. Sm. 119—120°; bei höherem Erhitzen entstaht Triphenylarsin und arsemige Säure.

Phenylarsinimid, C.H.As = NH; resultiert durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phenyldichlorardn, gelöst in Bensol. Weifie Kristallmasse, Sm. 270°, löslich in Bensol, Xylol, wenig löslich in Asther, absolutum Alkohol; Enferst empfindlich gegen Wasser, mit dem es sofort in Phenylarsinoxyd und Ammoniak serfillit. Durch Einwirkung von Aminen auf Phenyldichlorardn scheinen Verbindungen C.H.As(E)NH.R und C.H.As(C)NR, zu entstahen [M., A. 890, 291].

Phonylarsinigsbure-Heter werden ganz allgemein erhalten durch Behandeln von Phonyldichkorarsin mit Natziumalkoholaten haw, -phonolaten;

$$C_0H_0\Delta_0Cl_0 + 2N_0O.R = C_0H_0\Delta_0(OR)_0 + 2N_0Cl.$$

Diese Ester sind sehr leicht verseifbar und zerfallen sehon mit Wasser in Phenylausinoxyd und den bitraffenden Alkohol [M., A. 820, 286-290].

Dimethylester, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>As(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, furblese, eigentümlich riechende Finnigkai, siedet nicht gans unnerseint bei 200°, unter 18 mm bei 118°. — Diüthylester, Ed. 193° unter 15 mm. — Diphenylester, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>As(O.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Ed. 945° unter 15 mm, existelt such am Phasyldishlerarin und Phasel bei 200°, ist aber dann leicht chlorhaltig. — Di-p-krenylester, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>As(O.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, gelbliches Ocl, Ed. 985° unter 18 mm. — Di-p-nuplester, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>As(O.CH<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, hellgebes Ocl, Ed. 200° unter 20 mm. — Di-p-nuplester, furblese Endeln, Sm. 118—114°. — 1,2-Phenylester, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>As(O<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>), am Brenzkateckinblei und Phinyldichlorarin in Zyiel, welfe, stenhilg kristallinische Masse, Sm. 88°, Ed. 197—198° unter 15 mm.

Die Homologen des Phenylarsinoxyds sind sämilich, wie des Anfangsglied der Reihe, aus den entsprechenden Chlorersinen durch Behandeln mit Wasser und Sode (gelegenflich auch Natziumhydroxyd) erhalten worden.

#### Homologo Aryi-arzinaxyda. Tabello 6.

Name und Formel	8m.	Literaturungaben
% Methylphenyl(o-Tulyi)-aminoxyd O <sub>s</sub> H <sub>4</sub> <0H <sub>2</sub> (Y)	145—146	La Coste, Michaelis, A. 201, 251
8-Mathylphanyi(na-Tolyi)-aminonyd C <sub>e</sub> H <sub>e</sub> <ahol (1)<br="">CoH<sub>e</sub> (3)</ahol>	-	M., A. 390, 327
4-Makhyipbanyi(p-Tolyi)-azzinozyd C <sub>a</sub> H <sub>4</sub> <aso (1)<br="">CH<sub>4</sub> (4)</aso>	156*	La Costo, M., A. 201,
8.4-Dimethylphenyl(n-Xylyl)-archecyd  O <sub>a</sub> H <sub>a</sub> OH <sub>b</sub> (n)  OH <sub>a</sub> (4)	Gogan 220*	M., A. 200, 589
2.5-Dimethylphenyl(p-Xylyf)-areinonyd C <sub>a</sub> H <sub>a</sub> OH <sub>a</sub> (9) OH <sub>a</sub> (a)	165*	M., A. 890, 287
TertBulylphenyl-andnoxyd C <sub>a</sub> H <sub>4</sub> <a href="https://oceahou.com/oceahou.com/">Oceahou.com/</a>	80.	M., A. 380, 641
1-Maphiyi(a-Haphiyi)-ambonyd O <sub>le</sub> H <sub>r</sub> AsO	an.	M., Schulte, B. 18, 1984
2-Naphtyl(h-Naphtyl)-aminoxyd	970*	14L. A. 320, 848
Hiphenyl-p-andnoxyd, 4-Phonylbeneol- archacyd C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> AsO	198°	Lettermann, Dim., S. 81 Rostock 1911

## b) Arylarsinoxyde mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest

Hinige der hierher gehörigen Verbindungen sind durch direkte Synthese erhalten worden (vgl. Dimethylamino-phenylarsinoxyd), andere entistehen, wie die nicht substituierten Arsinoxyde, aus den Halogenszeinen durch Behandlung mit Alkalien. Als wichtigste Bildungsweise kommt jedoch hier die Reduktion der entsprechenden Arsinskuren in Bekracht; z. B.:

$$\begin{array}{ll} NH_{s} \cdot C_{s}H_{s}\Delta sO_{s}H_{s} + H_{s} = NH_{s} \cdot C_{s}H_{s}\Delta sO + 2H_{s}O. \\ \Delta scieophery) = Anisophery: \\ & archeryd \end{array}$$

Bo gelingt es namentlich durch Rinwirkung von schweftiger Sture auf die sals- oder schwefelsame Lösung (Suspension) der Arsinskuren bei

Gegenwart einer geringen Menge Jodwasserstoffelure das Arsinoxyd su erhalten, dessen Isolierung sich dann nach seinen Eigenschaften zu richten hat; in anderen Füllen ist die Reduktion der Arsinalure mit Phenylhydrasin oder Phosphortzichlorid bewirkt worden [vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 48, 918—920]. Die Produkte sind mit Vorsicht zu behandeln, da viele die Schleimhitute der Nase und des Rachens in der haftigsten Weise angreifen. Ueberhaupt seigen die Arsinoxyde sehr ausgesprochene physiologische Wirkungen: sie sind ganz bedeutend giftiger als die augehörigen Arsinskuren und auch giftiger als die antsprechenden Arsenoverbindungen. Manche besitzen selbet noch in sehr großen Verdinnungen stark abtötende Wirkung auf Parasitenanfschwemmungen und vermögen infizierte Tiere der Heilung sanstühren, ohne jedoch bisher in der Humanmedizin Vorwendung gefunden zu haben [vgl. "Arsenoverhindungen mit aubstituierten Kohlenwasserstoffresten"].

- 4-Jodphenyl-arsinoxyd, J.C.H.AsO, entsteht aus dem Jodamin durch Behandeln mit Wasser, Alkulien oder Alkalikarbonaten. Sm. 945---950\* [Mameli, Patta, O. 09, II, 1856].
- 8-Nitrophenyl-arsinige Saure, NO<sub>2</sub>. O<sub>3</sub>H<sub>4</sub>As(OH)<sub>2</sub>. Zur Darstellung löst man des Ohlor- oder Bromarsin in Alkali und fällt mit Kohlensaure oder Salssaure. Die Substans bildet weiße Flocken, die sich beim Erhitzen bräumen und verpuffen; sie sind infolge des seidifisierenden Einflusses der Nitrogruppe merklich löslich in kohlensaurem Alkali [M., Loesner, B. 27, 269].
- 4-Nitrophenylarsinellure durch Reduktion mit schwefliger Säure und Jodwassersioffsäure erhalten. In Wasser unlösliches Pulver, das sieh in Natronlange löst und aus dieser Lösung (im Gegensais zur entsprechenden Arsinellure) durch Kohlensture wieder anagofüllt wird [D.R.P. 250 204, C. 19, II, 882].
- 4-Aminophenyl-arsinoxyd, NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO, SH<sub>4</sub>O, wird durch Reduktion der p-Aminophenylarsinskure (Aramilakure) mittels schwefliger Sture bei Gegenwart von etwas Jodwanserstoffskure, mit Phenylhydrasin oder auch mit Phenylhydrasin etwas im leksteren Falls entsteht intermedikt das Chlorhydras des Chlorareins,

HOLNH. O.H.A.OI.

Prächtige, glasgitmende Prismen, die von 80° an erweichen und be 100° unter Aufschäumen sich verfülzeigen; durch Trocknen bei 15 mm Druck und 65° gehen sie in die wasserfreie Substanz über, die um 100° teilweise schmilzt; dann wieder fest wird und bei 185—186° klar und durchsichtig geschmoken ist. Des p-Amino-phenylarsinoxyd ist ein Eußent reaktionsfähiger Körper en vereint nicht nur die Re-

aktionen der primären Amine mit denjenigen der Arsinoxyde, sondern offenbart noch eine besondere Beweglichkeit des Moleküls: so verwandelt es sich beim bloßen Aufkochen seiner währig-sakssauren Lösung in 4,4',4"-Triamino-triphenylarsin (s. d.):

$$8 \text{ NH}_{\bullet} \cdot C_{\bullet} H_{\bullet} A = 0 = [\text{NH}_{\bullet} \cdot C_{\bullet} H_{\bullet}]_{\bullet} A = + A = 0$$

Andreweits seigt es, namentlich in alkalischer Lösung, einen ungesättigten Obarakter und geht gerne wieder in die gesättigten Verhindungen mit fünfwertigem Arsen über; unter geeigneten Bedingungen geschieht dies unter Herstallung einer sweiten Arsen-Kohlenstoffbindung, so daß eine sekundäre Arsinsäure entsteht:

 $NH_{a}.O_{a}H_{4}A_{0}O + OI.OH_{a}.OOOH + H_{0}O = NH_{a}.O_{a}H_{4}-A_{0}O(OH) + HOI.$ OOOH.OH.

[Ehrlich, Bertheim, B. 48, 917; D.R.P. 200 057, O, 09, I, 962].

Auch in biologischer Hinsicht ist das 4-Aminophenylarsinoxyd sehr interessent. He ist außerordentlich vial giftiger ale die entsprechende Arsinsture; im Gegensaiz zur leizteren wirkt es auch "in vitro" auf Trypanosomen ein, und swar noch in großen Verdünnungen, So bewirkten Trypanosomen, die in einer Lösung 1:8000000 p-Aminophenylarsinoxyd sufgeschwemmi waren, kaine Infektion mehr, und selbst bei einer Verdünnung von 1:24000000 war noch eine Wirkung zu erkennen dadurch, daß die Infektion sich um 24 Stunden versögerte [Bhrlich, Bertheim, B. 44, 1267]. Nach Ehrlich has man eich diesen Vorgang so vorzustellen, daß reaktionsfähige Gruppen der Parasitensubstans, die sog. Chemoceptoren bzw. Arsenoceptoren, den dreiworkigen Amenrest des p-Aminophenylersinoxyds (sowie anderer Arsinoxyde und Amenoverbindungen) verankern, nicht aber den gesättigten, fünfwertigen der Aminophenylaminskure. Daß die leistere ein vivos gleichwohl eine abtötende Wirkung anstht, erklärt Ehrlich dadurch, daß sie im Organismus des Versuchstieres, wenigstens zum Teil, zum Arsinoxyd redusiers wird [vgl. Bhrlich, B. 48, 27 ff.; W. Roehl, Berl, klin. Wochenschr, 1909, Nr. 11; Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentalle Therapie Bd. 9, Haft 4, 8, 496 (1909)].

4-Amino-8-methylphenyl-arsinoxyd, NH<sub>s</sub>. C<sub>s</sub>H<sub>s</sub>(CH<sub>s</sub>)AsO, contacht durch Reduktion der 4-Amino-8-methylphenylarsinshure. Heweicht unter 100°, ist bei cs. 160° klar geschmolzen [D.R.P. 212805, C. 09, H. 485].

4-Acctamino-phonyl-arcinexyd triti in swel Formen ani:

Form 4, C.H.O.RH.C.H.AsO, undertilich kristallizisch, schwer löstich, Sut. 268—269, enisteht durch Reduktion der Austamino-phonylarsinehure mit sekwelliger Skare bei Gegenwark von Johnsespitalistere.

Form b; O.H.O.MH.Q.H.AsO, H.O. wird durch Austyliaren des p-Amino.

phonylarsinoxyds echalian. He bildet schine, kulifornige Krisialle, ist in L5-sungamitiela leichter lüslich als die Form a., schmilzt größenielle um 100° untor Anfachlamen und sum sweiten Male bei 271° [Bertheim, B. 44, 1073—75].

Hine Reihe am Stickstoff alkylierter Aminoarylareinoxyde aind durch direkte Synthese erhalian worden. Tertilare Araine reagierent schon bei Wasserbadtsmperaturlaicht mit Arsentrichlorid nach der Gleichung:

 $(OH_a)_aN \cdot O_aH_a + A_aOI_a = HOI, (OH_a)_aN \cdot O_aH_aA_aOI_a.$ 

Zur Isolierung gießt man in überschützige Natronlauge, trennt von Nebenprodukten und unverändertem Amin, übersättigt mit Salztäure?) und fällt, nötigenfalle nach vorhergehendem Filtrieren, durch Zusatz von Sodeoder Ammoniak das Arsinoxyd.

Alkyliarie Amino-aryl-artinezyde. Taballa 7.

Name and Formel	. 8a.	Literaturangaben
4-Mathylawi no-phanylawinoxyd CH <sub>2</sub> MH, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> AsO	. 66*	Mroeskowski, Diss., Rostock 1910, S. 78
4-Dimethylamino-phonylaminoxyd (UH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H, O <sub>2</sub> H, AsO	75*	Michaelis, Rabiner- son, A. 270, 141
4-Ditthylum ino-phonyluminosyd (C <sub>1</sub> H <sub>2</sub> ), N. C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> AsO	28.	Ebends, S. 148
4-Dimethylamino-2-bromphonylaminoxyd (OH <sub>a</sub> ), N. O <sub>b</sub> H <sub>a</sub> (Br)AsO	920	Mrooskowski, Diss., B. 89
4-Dimethylandso-S-methylphenylandsoxyd (OH <sub>2</sub> ), H. O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )An()	80°	Mbenda, S. 47
4-Dimethylamino 2-mathylphanylaminoxyd (OH <sub>0</sub> ) N. O <sub>2</sub> H <sub>0</sub> (OH <sub>0</sub> ) AnO	280	M., A. 200, 318, Mross- kowski, Disc., 8, 58
4-Dimethylamino-9,5-dimethylphenyl- szukonyd (OH <sub>2</sub> ),N . O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ),AsO	59.	Mrooskowski, Diss., S. 89
8-Dimethyla mino-maphiyla minesyd (UH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N. O <sub>12</sub> H <sub>2</sub> AsO	1984	Ebenda, S. 67
4-Dimethylamino-naphtylaminoxyd (UH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> AsO	195*	Ebends, S. 68
4-Dinethylamine-S-methoxyphonyl- azsinoxyd (OH_), H.O.H.(O.OH_)AsO	60°	Ebenda, B. 71

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Sweekmüßiger füllt man derari, daß man der alkalischen Füssigkeit die dem angewenden RaOH Leuivalente Menge Chlorammonium aussist (Ann. d. Verl.).

4-Oxyphenyl-arsonoxyd, OH. C.H. AsO. Zur Darstallung reduciers man die p-Oxyphenylarsinsture mit schwefliger Sture und Jodwanerstoffsture, stätigt mit Kochsels, schüttelt des Produkt mit Aether aus, entstuert den letzteren mit Alkalikarbonst und verdunstet. Weiße kristallinische Masse, verändert sich nicht bis 240°; gibt bei weiterer Beduktion, a. B. mit Natriumbydrosulfit, Arsenophenol [D.R.P. 218594, C. 09, II, 1097—98]. Die pryposide Wirkung erreicht in dieser Substans ihren Höhepunkt: noch eine Lösung von 1:10000000 tötet Trypanosomen in einer Stunde ab [Ehrlich, B. 48, 28].

8,5-Diehlor-4-oxy-phenylarsinoxyd, OH. C. H. Cl. AsO, entsteht durch Reduktion der Diehlor-oxyphenylarsinskure; in Wasser wenig, in Alkohol, Naironlange oder Soda leicht lösliche, kleine Prismen [D.R.P. 951104, C. 12, II, 1414].

4-Methoxyphenyl-arsimoxyd, CH<sub>2</sub>O.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.AsO, farbless, krisinllinische Mann, enistaht aus dem enisprochenden Chlorania mit Soda oder Hairon [Michaelia, Weitz, B. 20, 51], analog aus 4-Asthoxyphenyldishlorardn das

4-Aethoxyphenyl-arein oxyd, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO, Sm. 105° [M., A. 220, 800]. Phonylthioglykolskure-p-areinoxyd, OOOH.OH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO, wurde and der enterprechanden Ardinture durch Reduktion mit Phonylhydrasia in Methylalkahol-librarg erhalten [D.H.P. 216 270, O. 40, II, 2105].

8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd, OH.O.H.(NH.)AsO. Diese Substans ist wichtig, well sie aus dem salzsauren Diamino-dioxy-arsenobenzol (s. d.), dem Heilmitiel Salvarsan des Handels, durch Oxydation an der Luft, z. B. bei unvorsiehtiger Aufbewahrung oder Handhabung, entstehen kann; dadurch wird dam die Toxisität des Salvarsans erhöht, da das Arsinoxyd cs. 20mal giftiger ist als die Arseno-verbindung [vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 45, 764]. Zur Darstallung des Körpers redustert man die 8-Amino-4-oxyphenylarsinskure mit schweftiger Skure und Jodwamerstoffskure, neutralisiert mit Ammoniak und sättigt mit Kochisalz. Des Produkt enthält wechselnde Mengen anorganischer Salze, läßt sich aber in das reine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche salzsaur e Amino-oxy-phenylarsinoxyd überführen, von dem die beiden Formen:

HOI, NH. . O.H. (OH) A.O. 1/2 O.H. OH

und .

## HOI, NH. . O.H. (OH) A.O. 1 H.O

beobschiet worden sind. Mit Reduktionsmitteln antsteht durans Dieminodioxy-ersenobensol baw. dessen Chlorhydrat (Belvarsen) [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 759; D.B.P. 285891, C. 11, H. 172]. Ueber biologische Versuche mit diesem Artinoxyd vgl. Hhrlich, Hata, Chamotherspie der Spirillosen, S. 42, 57, 81. Isomer ist das

4-Amino-S-oxy-phenylarsinoxyd; es ist durch Reduktion der 4-Amino-S-oxy-phenylamineture arbeiten worden [Bands, B. 44, 8892]. 4-Carboxyphenyl-arsinige Shure bennarsinige Shure COOH.C.H.As(OH), estatakt ass dem Bennarsinjedur, COOH.C.H.As(), durch Liena in Soda und Fallen mit Salashure. Fuins, farbless Hadeln, gibt mit Salashure, im Gegensata an anderen Arsinanyden, sellat in der Hitza kein Chlorarain. Des Calcium baw. Silberah: besitzt anscheinend die Konstitution

Die freie bennarsinige Sture verliert omt bei 145-160° ein Mol. Wasser und geht in 4-Bennarsinozyd, OOOH.Q.H.AsO, über [La Coste, A 208, 14].

## 4. Primare Arsinmonosulfide.

## a) Mit Kohlenwasserstoffrest

Diese Körper werden durch Behandeln der Arsinoxyde oder der Ohlorarsine mit Schwefelwamerstoff, meist in alkoholischer Lösung, erhalten:

$$0.H_1A_0O + H_1S = 0.H_1A_0S + H_0O;$$
  
 $0.H_1A_0O_1 + H_1S = 0.H_1A_0S + 2.HOL$ 

Phenylarsinsulfid, C.H.A.S. mistaht sufer auf die angegebene Weise auch beim Erhitzen von Arsenobenzol mit 2 Atomen Schwofel:

$$O_aH_aAa : AaO_aH_a + 26 = 2O_aH_aAaS$$

[Michaelis, Schulte, B. 15, 1953]. Aus Benzel umkristallislert, bildet es feine, weiße Nadaln vom Sm. 152°; bei höherem Erhitsen im Kohlensturestrom zersetzt es sieh, analog dem Phenylarsmonyd, nach der Gleichung:

$$80 H_a Aa8 = (0_a H_a)_a Aa + Aa_a S_a,$$
Triphenylamin

Mit Queckeilberditthyl resgiert es nach der Gleichung:

$$O_0H_0AnS + (O_0H_0)_0Hg = O_0H_0An(O_0H_0)_0 + HgG.$$
Phenyl-dikklyl-amin

Sakasure greift des Sulid nicht an, Salpetersture oxydiert zu Phenylareinsture. In heißer Natroulange ist Phenylareinsulfid löslich, in Ammoniak, Ammoniumsulfhydrat und -sulfid löst es sich wenig, Isicht dagegen in Ammoniumpolysulfid: hierbei entstaht die höhere Schwafalungsstufe [Schulte, B. 15, 1956].

Die Homologen der Phenyleministikke sind einstlich som den entsprechenden Ambenyden oder Chlomesten und Schweleiwanstrieff erhalten worden. — 4-Meihylphenyl-arsinaulfid, (CH<sub>2</sub>).C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AS, weiße, gilmmade Kristalle, Sen. 146° [M., A. 290. 205]. — 2,4-Dimethylphenyl-arsinaulfid, (CH<sub>2</sub>).C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.AsS, Sen. 160° [M., A. 290, 293]. — 2,5-Dimethylphenyl-arsinaulfid, Sen. 156° [M., A. 290, 293]. — Tertiar-Butylphenyl-breinsulfid, (CH<sub>2</sub>).O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsS, Sen. 203° [M., A. 290, 344]. — Hiphenyl-panisulfid, 4-Phenylbassol-grainsulfid, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>,C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>,AaS, Sen. 150° [Lettermann, Dim., S. 26, Respect 1911].

## b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrent

Die substituierten Arylarsinsulfide ontstehen zum Teil nach der gleichen Reaktion wie diejenigen mit Kohlenwasserstoffrest, also aus den Arsinoxyden (Chlorarsinen) mit Schwefelwasserstoff. Manche sind auch aus den entsprochenden Arsinskuren durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten worden; letzterer wirkt hierbei gleichzeitig reduzierend:

$$B.\Delta_{1}O(OH)_{1} + 9H_{1}S = R\Delta_{1}S + S + 3H_{2}O.$$

Diese "reduxierende Schwefelung" findet gans besondere in mineralsaufer Lösung statt; das Produkt ist durch gesignete weitere Reinigung (Umfällung, Kristellisation, Extraktion) von mitsuegefallenem Schwefel zu befreien.

8-Nitro-4-methylphenyl-arsinsulfid, NO<sub>1</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)AsS. Zur Derstellung leitet man bei 70° Schwefelwamenstoff in eine währige Lösung der Nitrotolylarsinskure, läht darauf 12 Stunden stehen und wiederholt des Verfahren mehrfach. Beim Behandeln des Rohniederschlags mit Ammoniak bleibt mitansgefallener Schwefel ungelöst; aus dem Filtrat fällt Salusture das Sulfid in gelben Flocken, die aus Bensol-Alkohol umkristallisiert werden können. Der Kürper bildet dann gelbe Nadeln, die bei 141—142° schmelsen, bei höherer Temperatur verpuffen; in Alkalien sind sie löslich und werden durch Säuren daraus wieder abgeschieden [Michaelis, A. 820, 817].

8-Aminophenyl-arsingulfid, NH. C.H. Ass. Die ammoniakalische Lösung der 8-Nitrophenylarsinakure wird mit Schwefelwasserstoff grafittigt, darauf 12 Stunden erwärmt, das verdunstete Ammoniak durch frisches arsetzt und die Bahandlung mit Schwafelwasserstoff wiederholt. Hieranf dampfe man sur Trockne und sieht den Rückstand mit sehr verdüngter Salasture aus; in Lösung geht Aminophenylareinsulfid, das durch Fallen mit Ammoniak als weißes Pulver vom Sun, 188° erhalten wird. Verseist man die verdimmt-selmanre Lüsung mit starker Salasture, so fällt ein in der starken Säure schwerifeliches Ohlorhydrat aus; verseiss man mit verdijunter Schwefelsture, so entsicht ein Niederschlag des in Wasser unlöelichen Sulfate. Beim Kochen mit Salasture wird Schwefelwasserstoff entwickelt (Michaelia, Lossner, B. 27, 271]. He muß hervorgehoben werden, daß die Hinwirkung von Behwatalwammanif auf Nitrophanylaminature in ammoniakalischer Lösting such in anderer Weles verlaufen kann. So erhielt Bertheim unter diesen Bedingungen swar auch Reduktion der Mitrogruppe; dagegen war der Arsinaturereit in eine höhere Schwafelungestufe (mit funfwortigem Aren) übergeführe worden [B. 41, 1666, Anm. 8].

4-Aminophenyl-arsinsulfid, NH<sub>p</sub>.C<sub>c</sub>H<sub>c</sub>AsS, wurde sowohl durch Behandeln des 4-Aminophenyl-arsinoxyds in methylalkoholischer Lösung mit Schwefalwasserstoff, als such durch produsierende Schwefalung<sup>a</sup> der 4-Aminophenyl-arsinature in währig salssaurer Lösung erhalten; im letzteren Falls ist en durch Extraktion mit Schwefalkohlenstoff von beigemengtem Schwefal zu befreien. Gelblichweißes Pulver, sintert von cs. 185° an und schmikts gegen 180° [D.R.P. 205617, 0.09, I, 807].

Sämtlich aus den Arsipoxyden durch Behandeln mit Behwefelwasserstoff sind dergestellt worden die folgenden

Dialkylamine-aryl-araissulfide. Tabelle 8.

8m.	Iditesturangaben
187*	Michaelis, Rabinerson A. 270, 145
186*	Mbends, S. 147
1984	Mrosukowski, Diss., Rostock 1910, S. 42
168*	Ebenda, 8. 50
65-67*	M., A. 220, 250, Mross- kowski, Diss., S. 58
162*	Mrosskowski, Dbs., S. 69
148*	Mounda, S. C.
90*	Mounds, E. 77
	187°  186°  198°  168°  65-67°  168°

Ueber am Arsen geschwefelts Derivate der 8-Amino-4-oxyphenylarsinature vgl. D.R.P. 268757, Rep. Chem. 1912, 651.

## 5. Primere Arainteirachloride und -oxychloride (-bromide).

Chlor legert sich sowohl an die Chloraraine, als auch an die Arsinoxyde an. Im ensisten Fell enistahen Arylarain ietrachloridor

 $C_2H_4\Delta a Cl_4 + Cl_2 = C_2H_4\Delta a Cl_4$ im letzteren Arylarsinoxychloride

$$O_aH_aA_BO + OI_a = O_aH_aA_BOOI_a$$
.

Mit Wasser gehen die Tetrachloride über die Oxychloride in die Arylarsinskuren über:

$$C_{1}H_{2}A_{2}CI_{4} + H_{2}O = C_{2}H_{2}A_{2}O(CI_{2}) + 2HCI_{3}$$
  
 $C_{2}H_{2}A_{2}OCI_{2} + 2H_{2}O = C_{2}H_{2}A_{2}O(OH)_{2} + 2HCI_{3}$ 

Phonylarsintetrachlorid, C.H.AsCl.. Zur Darstellung sättigt man Phonyleklorurein, C.H.AsCl., mit Chlor und entfernt den Ueberschuß durch Einheiten von
Kohlesskure. Die Masse ersinert bei gewähnlicher Temperatur allmählich, bei 0°
sefort an breiten, gelben Radeln vom Sm. 45°. Rancht an der Luft und sermiet
sich mit Wasser unter Zischen und Wärmeentwicklung. Beim Erhitem im effenen
Gefüß dissoziert das Tetrachlorid in Chlorarain und Ohlor; im Rehr bei 150°
serfällt es gleit nach der Gielehung.

$$O_aH_aA_BOI_a = O_aH_aOI + A_BOI_a$$

En exispreshendes Chloroireanid, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, konnte nicht erhalten werden, indem das Chlorarein mit 1 Mol. Br nicht resgierte, mit mehr Brom aber unter Abspaltung des Arsenrestes in p-Dibrombesseni überging [Les Conte , Michaelis , A. 201, 198—200].

Phenylarsinoxyahlorid, Q.H.A.OCI., bildet sich durch Einwirkung der berechneten Munge Wasser auf des Teirschlorid; zur Gewinnung eines reinen Produktes ist es jedoch vorteilbafter, Chlor an Phenylarsinoxyd assulagern. Man erhält des Oxychlorid denn als eine weiße, kristallinische Substans, die gegen 100° sehmilet, an der Luft schwach rancht und mit Wasser in Phenylarsinskure übergeht. Im Rohr bei 190° findet folgende Zonsteung statit:

$$O_aH_aA_bOOI_a = O_aH_aOI + A_bOOI$$

[La Coute, M., A. 201, 202].

Nater des Phenylarsinoxyshlorids entstaben, wens : man Ohler unf die Nater der phenylarsinigen Stare einwirken Mit:

$$Q_{H_aAa(OR)_a} + Ol_a = Q_{H_aAa(OR_a)Ol_a}$$

so der Dimethylanter, C.H.A.(OOH,),Ol, Sm. 90°, farblese Kristallmasse, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, und der Ditthylanter, C.H.A.(OC,H.),Ol, würfelfürstige Kristalle vom Sm. 95° [M., A. 200, 997].

Phenylarsinoxybromid, C.H. AsOBra, Milit sich nicht gam rein erhalten da bei der Einwirkung von Brom auf Phenylarsinoxyd stein auch Brombennel entsteht nach der Gleichung:

[La Costs, M., A. 201, 202].

Rach völlig analogen Reaktionen wie diese Phenylkörper gewinnt man

# Die hemelogen Arzinteien- und -exphalogenide. Tabelle 9.

, Hame und Furmel	<b>\$=</b> •	Literaturungaben
1-Mathylphanyl-tentricizathlorid (LH <sub>4</sub> ((H <sub>4</sub> )AqCl <sub>4</sub>	Aireptes Viscogicali	La Coste, M., A. 201, -
2 Methylphenyl-archenychlorid		Honds, 8, 969 .

Herne und Formel	<u>6</u>	Literaturangaben
8-Mathylphonyl-andatasahlorid C.H.(OH_)AsCl	86°	Michaelis, A. 380, 227
4-Methylphanyl-amintairachlorid	Bei gewöhnl. Temp. halb- füssig, bei geringer Ab- kühlung völlig eminerend	La Coste, M., A. 201, 949
4-Mathylphonyl-uralmonychlorid Cl.H.(CH.) AnOCl.,	ce- 60°	Ebends, 8, 253
4-Methylphonyl-uniscrybromid U <sub>s</sub> H <sub>s</sub> (OH <sub>s</sub> ) AsOBr <sub>s</sub>	-	Mbends, B. 954
9,4-Dissethylphomyl-arginizarachlorid (OH <sub>a</sub> ) <sub>1</sub> , d <sub>a</sub> H <sub>a</sub> , AsOl <sub>i</sub>	_	M., A. 890, 281
9,4-Dim ethylphanyl-arrinonychlorid (OH <sub>a</sub> J <sub>a</sub> , O <sub>a</sub> H <sub>a</sub> , AnO(B <sub>a</sub>	180°	M., A. 200, 222
2,5-Dimethylphenyl-areinoxychlorid (OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> AsOOL <sub>2</sub>	178*	Ebenda, S. 887
Biphenyl-p-architetrachlorid, 4-Phonylbernel-architetrachlorid C <sub>s</sub> H <sub>a</sub> . C <sub>s</sub> H <sub>s</sub> AsOl <sub>s</sub>	. –	Lettermann, Dim., S. 25, Rostock 1911

3-Ritrophenyl-arsinteirschlorid, RO<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub>. Man behandelt Dinitronysenobensol (a. d.) in Okloroform init Oklor:

 $HO_3$ ,  $O_2H_4Aa$ :  $AaO_4H_4$ ,  $HO_3+4CH_4$  ==  $SHO_3$ ,  $O_4H_4AaCH_4$ .

Beim Verdunsten hinterbleibt des Tetrachlorid in langen Radeln, die su der Left seinell Frechtigheit sonielten und in Mitrophenylaminellure übergeben [M., Losener, B. 27, 200].

4-Aninophenyl-arsintetrajodid-Jodkydrat, HJ, NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AsJ<sub>4</sub>(?), soli durch Erwienem von 4-Aninophenylarsinskore mit Jodwasserstoffskore (D. 1,7), Trocknen der amgeschiedenen, kristallinischen Masse über Kall und Umkristallisieren son Elemig erhalten werden. Omngereis Kristalle vom Sm. 140° [Patta, Caccia C. 11, II, 1188; C. 12, I, 1042].

## 8. Die primären Areineäuren,

Die primären Arylaminsturen sind wohleherskterisierte, schön kristellisierende Substansen. Die Festigkeit, mit der der Arsinsturerest em Besseltern haftet, verifert swar nach der Art der anderen Substituenten, ist aber siste relativ bedeutend; es kounten daher die Arylsraiselluren, insbesondere durch Ehrlich und seine Mitarbeiter, mannigfaltigen synthetischen Beaktionen unterworfen werden, ohne deß die Arsingruppe in erheblichem Maße abgespalten oder verändert wurde. Die wichtigste Veränd erung bewirken Beduktionsmittel; je nach den Bedingungen erfolgt Beduktion zu den Arsinoxyd- oder den Arsenoverbindungen; mit nassierendem Wasserstoff können Arsine gebildet werden. Grans allgemein wirkt auch Schwefelwasserstoff auf die Arsinsturegruppe ein, wobel Arsinsulfide der höheren oder niederen Sulflerungsstufe entstehen.

Den Basen gegenüber seigen die Areinsturen ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten, insofern als die Alkalisalse in Wasser löslich, die Belze mit Schwermetallen nicht löslich sind. Fast alle Arsinskuren geben mit Magnesiamischung in der Kälse keinen Niederschlag; dagegen erfolgt in der Hitze die Fällung eines (ammoniakfreien) Magnesiumselsen; ganz analog ist in den meisten Fällen das Verhalten gegen ammoniakalische Galeiumehloridlösung. Diese Reaktionen können zur Erkennung von Arsinsturen sowie zu ihrer Abscheidung und eventuellen Trannung von Arsensture benutzt werden.

Eine direkte Synthese von Arsinskuten, die sehr allgemeiner Anwendung fühig ist, besteht in der Einwirkung von arseniger Sture baw, deren Salsan auf Diasoverbindungen; es wird dabei die Diasogruppe durch den Arsinskurerest mehr oder minder glatt ersetzt;

$$B.N = N.X + As(OH)_s = B.AsO(OH)_s + N_s + HX$$
 [Bart, D.R.P. 250 264, O. 13, II, 882] 1).

a) Primare Arsinsauren mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese sind im aligemeinen durch Zersetzung der Arylarsintetrachloride oder -o xychloride mit Wamer erhalten worden;

$$C_{a}H_{a}A_{a}OI_{a} + 8 H_{a}O = C_{a}H_{a}A_{a}O(OH)_{a} + 4 HOI_{a}$$
 $C_{a}H_{a}A_{a}OOI_{a} + 9 H_{a}O = C_{a}H_{a}A_{a}O(OH)_{a} + 8 HOI_{a}$ 

Die Isolierung der Tetre- baw. Oxychloride kann umgangen werden, indem man ihre Bildung und Zersetzung in einer einzigen Reaktion vornimmt: su diesem Ende behandelt man die Chlorareine bei Gegenwart von Wasser mit Chlor:

$$0_{a}H_{a}A_{b}Ol_{a} + 0l_{a} + 8H_{a}O = 0_{a}H_{a}A_{b}O_{a}H_{a} + 4HOl.$$

Disser leistere Vorgrang kann auch als eine Oxydation aufgefalt werden, und teissichlich läßt sich das Chlor durch andere Oxydationsmittel ersetzen, z. B. durch Wasserstoffsperoxyd:

<sup>7)</sup> In dem Bar tachen D.R.P. 254 009 [Rep. Chem. 1912, 651] ist die Ehwirkung von Magnasi untagnamit zuf mit Magnasiumkerbonan neutralisierte Disnoverbindungen bei Gegenwart von Katalysatoren beschrieben. Der Reskikonverlauf soll dabei ein anderer sein, doch wird über die Ratur der entstahenden Organischen Arenverbindungen zieles Räheres mitgetallt.
Bertheim, Handbuch fer organischen Arenverbindungen.

Die hierher gehörigen Arsinsäuren verlieren in der Wärme 1 Mol. Wesser und gehen in ihre Anhydride über, die dem Nitrobensol (bzw. dessen Homologen) analog susammengeseist sind:

 $O_aH_aA_aO_aH_a - H_aO = O_aH_aA_aO_a$ .

Phenylarsinsture, C.H.AsO.H. Zur Dersiellung zerlegt man das Tetrachlorid oder Oxychlorid mit Wasser [La Coste, Michaolis, A. 201, 203]. Einfacher ist es, das Phenylchlorarsin, C.H.AsOl, mit Wasser zu übergießen und Chlor einzuleiten, his die Celtropfen verschwunden sind; aus der Lösung gewinnt man die Säure durch Bindampfan, Umkristallisieren und Trockmen über Natronkalk [Michaelis, Loesner, B. 27, 265]. Will man größere Mengen Phenylarsinsture bereiten, so geht man zweckmäßiger von der p-Amino-phenylarsinsture aus, diszotiert dieselbe und ersetzt die Dissogruppe durch Wassersinff [Bertheim, B. 41, 1655]. Phenylarsinsture entsteht auch (als Kaliumsals), wenn man Isodissobenzolkalium in währiger Lösung mit Kaliumsassint bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitet [D.R.P. 250 264, C. 12, II, 882].

Die Sture bildet lange Stalen oder kompakte Drusen, die in kaltem Wasser siemlich, in heißem sehr leicht Kelich sind und eich auch in Alkohol lösen ); sie schmehen um 158°, nicht gans scharf baw. nicht gans vollständig, well die Sture beim Erhitsen in ihr (nicht schmehendes) Anhydrid übergeht. Phenylaminsture ist im übrigen recht beständig, s. B. gegen konzentrierte Salpetersture oder Salzeturegas [La Coste, M.]. Phosphorige Sture reduziert bei 180° zu Arsenobensol [Michaelis, Schulte, B. 15, 1954], nassierender Wasserstoff zu Phenylars in [Palmer, Dehn, B. 34, 3598]. Zersetzung durch schmelzendes Kali: La Coste, A. 208, 9; durch Erhitzen auf 320°: Dehn, Am. 40, 117. Phenylarsinsture wirkt stark giftig [Schulz, B. 19, 31; Arch. f. experim. Pathol, u. Pharmakol. 11, 147].

Salse der Phonylarsinehure [La Coste, M., A. 201, 206].

Die stack soure, währige Löung der Phenykuninskure wird durch ein Mol. Kali naukalisiert. Des Kaliumeals ist jedoch nicht kristallinisch so erhalten; des Ammontals ist sehr unbeständig. — Saures Bariumeals, (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>AsO<sub>5</sub>H)<sub>6</sub>Ba. Man löst die Stare in Baryiwasser, fällt den Ueberschuß mit OO<sub>5</sub> son und houssetriert das Flitzet; oder men erhint die komentrierte Löung der Stare seit Barium-chlorid und Ammontals. Strahlig grappierte, knies Sadein, leicht löslich in kaliem, wunger in hellem Wasser. — (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>AsO<sub>5</sub>H)<sub>6</sub>Oa: die komentrierte, Ouletumohlorid enthaltsmite Löung der Aminature wird mit so viel Ammontals versetzt, daß die Reaktion noch schwech samer bleibt. Feine, purimatinglissende Hätteben, sohwer löulich in Wasser, — C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>AsO<sub>6</sub>Oa. + 9 H<sub>6</sub>O; su Büsphein versträgte Radein, resultiert durch Ueberschiehten eiter kalien, verdüngten. Mischung aus Ouletumehlorid und Antimiture mit Ammontals. — O<sub>6</sub>H<sub>6</sub>AsO<sub>6</sub>Mg-entsteht mei der Stare durch Erhitzen

<sup>&#</sup>x27;) Ueber die Löslichkeit byl. Dehn, Me Grath, O. 08, L 1801.

mit Magagalamisahung [Dahn, Ans. \$8, 197]. — Die Schwarmstallantes der Phenylarrimature cristit man als solwer Ballahe Misdarschlüge durch Umsetzung der mit Albali (Ammoniak) nouiralisisrian Silone mit Maiallealaan; Q.H.A.a.O.En [Bertheim, B. 41, 1815]. — C.H.AsO.Ou, blungrüner Hiedemehleg, hildet getrockset ein hellgrimes Pulver. — C.H.AsO.Pb., welfer, voluntiation Riedemehlug. — C.H.AsO.Ag., perlumitergillusende Tidelchen oder weißes, mikrokriejallinisches Pulver [Michaelia. A. 890, 980].

Beter der Phenylareinsbure misishen durch Erdisen von phenylardemarem filler in Asther mit der berechneten Mange Jodalkyl am Rickfinfikähler. file gerfallen schon durch Wasser leicht in Caure und Alkohol [M., A. 520, 294]. — Dimethyleater, O.H.AsO(O.OH.), farthers, mangement rischende Finetickeit. elecies bal 1880 union 95 mm Drack. - Dikthylesier, C.H.AsO(O.C.H.)... Bd. 168 ble 170° unter 15 mm Drock.

Phonylarsinaanse-ankydrid, C.H.AsOr Bildung am der Stare durch lingers Trocknes bei 140°. Weifes, amorphes Pulver, sanstat sick, ekne su schmelsen; sieht an der Iraft kein Wesser an, löst eich jedoch in Wesser en Phonyl-

archesture [Les Conto, M., A. 201, 908].

2-Mathylphenylarsinalure, o-Tolylarsinalure, C.H.(CH\_)AsO.H. entrickt ans dem Teirer oder Oxychlorid durch Zernetsung mit Warner. Feine verfilate oder an Büsebeln versinigte Medeln, die bei 1836 an arvelohen beginnen, bei 150-160° klar geschmoken sind [La Coste, M., A. 201, 255]. Balse [ebenda, S. 227--259]: (C.H.AsO.H),He, bristallimische Krasten. -- C.H.AsO.Co, kristallimischer Michershing. — C, H, AsO, Age amorphe, welle Filling.

2-Methylphenylarsinshure-anhydrid, C.H.(CH.)AsO. Bel 105-1106 erleidet die o-Tolykrahadure keinen wasstilehen Gewiehtsverinst (Unismekied von der p-Stare). Durch längeres Erhitzen auf den Schmelspunkt geht sie jedoch ins Anhydrid über, das als welle, midenglässende, kristallinische, bei weltwein Erhitsen njehi mekr schmehende Masse erhalten wird [La Coute, M., A. 201, 250].

8-Methylphenylarsinsture, m-Tolylarsinsture. Damielling and dam Tetrachlorid und Warner. En Bischeln gruppierin Radeln, die bei 180° schmeinen. Die Subeigens sebreilich such beim Erklimen mit Wasser, bever sie sich 18st M., A.

890, 696].

C,H,AsO,H(SH,), kristallinische Krusten. — C,H,AsO,Ca., Elitteben. — C.H.AsO.Ag., weißer Mederschlag. - C.H.AsO.Co., hellblase Pallung. - Das Phanylby drasinsals, Q.H.AsO.H., H.H.Q.H., scheidet eich bei Erneis von Phenylhydraein sur wäßeigen Lieung der Säure aus mid kristellielert aus Allmhol in glännenden Hälltaben.

8-Methylphenylarsinekurennbydrid enisieki sne der filme in reinem

Zoniani est bel 200-200° [M., A. 200, 526].

4-Methylphenylarsinsture, p-Tolylarsinsture, whd darch Zadegung des Teira- oder Oxygeloride mit Wasser erhalten [La-Coute, M., A. 201, 205]. Zweckmäßiger sehmilist man p-Tolylchlorarsta unter Wasser und laites so lange Chlor ein, bie das Oel verschwunden ist; auch durch Wasserstiffesperoxyd oder Sulpeterellere life sich des Chlorerein von Archeliere trydieren [M., A. 200, 308]"). Diese hrietallielers aus Wasser in langun ditunen Hadeln, die beim Erhitzen weder erwelchen noch schmelnen; gegen \$60° beginnt die Zemeinung. Bei 95° werden die Nadala matt und geben mask kurnen: Bridines auf 105-110" vollig in des Ankydrid Aber [vgl. das differente Vechalies der beiden isomeren Staren]. -- C.H.AsO.HK: nicht

<sup>&</sup>quot;) Demisling der p-Tolyiquinsland une dissotiertem p-Tolyidin und Ruisbunmentis D.R.P. 200 264, C. 12, II, 882,

kristallisisch, serfischich. — [U,H,AsO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>Bs: feine Nadeln. — [U,H,AsO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>Os: perimettargilmende Bildichen. — (U,H,AsO<sub>2</sub>Ou: blangrüner Riedenschlag. — U,H,AsO<sub>2</sub>Pb: weiße Fillmag. — U,H,AsO<sub>2</sub>Ag.: weißer Riedenschlag, der beim Kochen mit verdimmen Alkohol kristallinisch wird [La Coute, Michaelis, A. 201, 268—861].

Bensylarsinshure; C.H., CH., AsO, H., schließt sick den Arsinshuren der Feitreihe (s. d.) an und wird demanisprochend nach der "Meyerschen Reaktion" erhalten:

 $C_LH_LOH_LOI + He_LABO_1 = C_LH_LOH_LABO_1Ne_1 + NaOL$ 

Die Säure bildet lange, gläusende Medeln vom Sm. 167°. Sie unterscheidet eich von den anderen Australium durch größere Zersetslichkeit: so entsteht bei Mixwirkung von komzentrierter Selasture Bemylchlocht und arsenige Säure [Dehn, Mo Grath, C. 06, I, 1601].

Weitere hamelege Arylarsinslures.
Taballa 10.

Tabelle 10.					
Rame and Formel	Em.	Hildungsvelen	Literaturanguben		
9.4.Dimathylphanyl- [m-Xylyl]-armature O <sub>a</sub> H <sub>a</sub> (OH <sub>a</sub> ) <sub>a</sub> AsO <sub>a</sub> H <sub>a</sub>	210*	Aus dem Teirachlorid mit Wasser; aus dem Chlor- anis durch Wasserstoff- superoxyd in Einsuig. Durch Oxydettion des Chlor- anius oder Ardnoxyds an fauchter Luts	M., A. 890, 888		
2,4-Dimethylphenyl- (p-Kylyl-aminalare O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> AnO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	928*	Das Chlorarain wird bei Gegenwart von Wasser in der Wilrens seis Chlor behandelt	Mbenda, B. 336		
S.A.S. Trimethylphonyl- [Pannicomnyl]-armineters C.B. (OH.), An O. H.	284*	Das Chloramia wird mit Wasser und Calor be- laundalt	Founda, S. 840		
4-inopropylphonyl- [p-Ormyl]-academicus G_H_(O_H_)AnO_H_	158*	Analog	Ibenda, 8, 840		
Ture, Butylphenyl- exchanges C,H,(C,H,)AsO,H,	198*	Dae Chlomenia, wird in Heavightung mit H <sub>2</sub> O <sub>0</sub> oxydari	Mounda, 6. 842		
1-Haphiyi(s-Haphiyi)- aminsims O <sub>s</sub> H <sub>s</sub> AsO <sub>s</sub> H <sub>s</sub>	197*	Ass dem Tetrachlorid und Wesser	Kelbe, B. 11, 1509		
S-Raphiyi(S-Raphiyi)- ambadara O <sub>R</sub> B-AsO <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	155*	Analog	M., A. 830, 844		
Biphenyl-p-ambalara, 4-Phenylbonol-ambalara 0,H <sub>4</sub> , 0,H <sub>4</sub> ArO,H <sub>2</sub>	' 975°	Das (robs) Obloración wird in Manualy sett H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> cocycles	Lettermann, Diss., S. 50, Rostock 1911		

Benzol-1,4-diarainskure, p-Phenylen-diarainskure, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Wie aus diazotierten Arylaminen durch Hinwirkung von arseniger Skure Arylaminekuren enistehen, so bilden sich aus diazotierten Aminoarylarainskuren mit arseniger Skure Aryldiarainskuren. Dementsprechend wird die Benzol-p-diarainskure durch Diazotieren von 4-Andnophenylarainskure und Behandeln mit Natrumarsenit (unter Zusatz von Natrumlange) erhalten. Kristelle, in kaltem Wasser wenig löstich [D.R.P. 250 264, C. 12, II, 882].

## b) Primere Areinseuren mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest.

Die Gruppe der aubstätzlicherten primären Arylersinverhindungen, die bis etwa sum Jahre 1906 nur wenige Vertreter zählte, hat sich seitdem außerordentlich erweitert. Den Anstoß dezu gab die systematische, chemotherapsutische Bearbeitung des Arsengebistes durch Ehrlich, der sum Zwecke der biologischen Errprobung von seinen Miterbeitern immer neue Verbindungen herstellen ließ. Birmöglicht wurden die sahlreichen Synthesen sher eres, nachdem Ehrlich und Bertheim in den beim Erhitzen primitrer Amine mit Arseneture entstehenden Substanzen die reskilonsfähigen Amino-aryl-arsinskuren (a. d.) erkannt hatten. Von hier aus führte der Wog zu zahlreichen aubetituierten Areinsturen. Aben Hhrlich erkannte im Verlaufe seiner Untersuchungen, daß die Verbindungen mit dreiwertigen Arsen im Hellyerneh denjanigen mit fünfwertigem bei weitem überlegen sind. Daraufhin wurden dann die erhaltenen neuen Areinekuren, zum großen Teil mit Hilfe neugeschaffener Methoden, in die entsprechenden substituierten Arsine, Chloraraine, Arsinoxyde, geschwefelte Produkte, und namenilieh in die Arsenoverbindung en übergeführt, welch leistere zu gans besonderer biologischtherapentischer Bedeutung gelangten. Der Hauptwert der substituierten Arsineluren liegt also darin, dan sie das Ausgangsmaterial derstallen für die Synthese anderer, thera peutisch wirkenner Substansen. Doch haben anch gewine Arsinskuren als solche, baw. in Form three Salse, Hingang in die Medizin gefunden.

## a) Halogenierte Arylarsinskuren.

4-Chlorphenylar sinskure, Cl. C.H., AsO.H., p-Aminophenylszeinskure wird in sakssurer Lösung dissotiert und die Dissogruppe nach Gastermann mittels Kupferpulver durch Chlor emetzi. Man isoliert das Produkt als Kupferpulz (blangrüner, wasserunföslicher Riederschlag). Durch Umknehen desselben mit Baryt, Ausfällung des überschünigen Barlumhydroxyds mit Kohlenskure, Filizieren und Konsentrieren erhält man das in weißen Blättelien kristallisierende saure Barlumaals, [CH.O.H.A.O.H],Ba [Bertheim, B. 41, 1856 und D.R.P. 205449, C.

09, I, 600].

4-Bromphenylarsinsäure, Br. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. Dersiellung durch Einwirkung von Natziumarsenis auf dissociaries p-Bromanilin. Weiße Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Methyl- und Asthylalkohol [D.R.P. 250 264, C. 12, H, 882].

4-Jodphenylarsinskure, J.C.H., AsO.H., enisisht durch Diasotieren der p-Aminophenylarsinskure und Breats der Diasogruppe durch J mittels Jodwansentoff; nebenbei enisisht infolge der reduxisrenden Wirkung des Jodwansentoffs 4-Jodphenyl-dijodersin, J.C.H.,AsJ., Die Skure bildet feine, rötlichweiße Nadeln, die sich in Alkalian sowie in heißem Alkohol leicht lösen [Mameli, Patta, C. 09, I, 1901; 09, II, 1856]. Ueber Toxisität und pharmakologische Wirkung der Sture sowie ihres Natrium-, Quecksilber- und Bilbersalzes vgl. Uhlenhut, Manteufel, C. 09, I, 782; Blumenthal, Jacoby, C. 09, I, 1177; Blumenthal, C. 10, II, 1818; Mameli, Patta, C. 11, II, 698.

4-Ohlor-8-methylphenyl-arsineture, Ot. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Nadeln vom Sm. 180°, wird am 4-Amino-8-methylphenyl-arsineture durch Behandeln der Disnovathindung mit Knyffarsklorår arhalism [D.R.P. 945 556, O. 12, I, 1692].

? Ohlor-2, 4-dimethylphanylarsinskure, Ol. Q.H. (CH.), AsO, H., Behandeli man Dimethylphanylahlorarsin, Q.H. (CH.), AsOl, bel Gegenwart von Wasser mit Ohlor, so findst gleichseitig Oxydation sur Araballars und Chlorierung sistli; beim Erindian kristellisiert die gechlorte Since in feinen Hadeln vom Sen. 1688. Der Vorgang ist bemarkenswart, well Phanyl- oder Tolylaminekore unter gleichen Umständen nicht ohloriert werden (Michaelin, A. 330, 384).

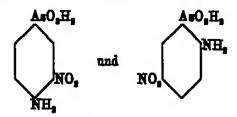
??Dichlor-9,4-distethylphenyl-areinsäure, Ol;:QH(UH,),AsO,H;, ontcials durch Muleites von Orlor in sine Messeiglieung von Dimethylphenylchlor-

amin, Bokmilist bei 198º [M., A. 200, 204].

## f) Nitro- und Nitro-halogen-substituierte Arylareinskuren.

2-Nitrophenylarsinskure, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, AsO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. Darstelling durch Erhitest von e-Nitroisodianobenschatzium mit Natriumsmenit in währiger Lösung his sum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Man stuart an, dampft ein und extrahiert das Produkt mit Alkohol. Weiße Nadeln (ans Alkohol oder Wasser), wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Asther. Bei höherer Temperatur verpufft die Säure, ohno verher zu schmeisen [D.B.P. 250 264, C. 12, II, 882].

8-Nitrophenylarsinslure, NO<sub>2</sub>. O<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. AsO<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, wurde von Michaelis durch Kochen von Phenylarsinslure mit 100% iger Salpeterslure und Bingiaßen in Wasser [Michaelis, Loesner, B. 37, 265], sowie durch Mitrieren der Phenylarsinslure mit Salpeterschwefeltslure [A. 230, 294] schalten. Die Stellung der Mitrogruppe zum Areinslurerest ermittelten später Bertheim und Benda, indem sie aus den ihrer Konstitution nach festgelegten Mitro-amino-phenylarsinsluren



durch Dissotierung und Erseis der Dissogruppe gegen Wasserstoff siele-Nitrophenylarsinskure derstellten und diese mit der Michaelisschen Skure identifisierten [B. 44, 8297].

Die Sture bildes dünne Blättehen des rhombischen Systems, die sich in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig lösen und sich oberhalb 280° zerzeinen. Die Alkalisalze lassen sich nicht kristallisiert erhalten.

Das Caleiumsalz, NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>Cs + H<sub>2</sub>O, feine gitmende Hätichen, entsteht durch Kochen der Säure in wäßeiger Löumg mit Caleiumkarbonat. — Saures Bariumsalz, [NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>Be, kristallinische Krusten, durch Lösen der Säure in Barytwasser, Hetfernung des Bariumüberschusses mit Kohlenslure und Konzentrieren des Filtrata. — NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>Ou + H<sub>2</sub>O, kristallinischer Hiederschlag, entstaht durch Erhitsen der Säure mit Kupfternifat in währiger Löung. — NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>Ag, weißes, amorphes Pulver, wird aus der mit Ammoniak neutralisiseten Löung der Säure durch Silberführst gefällt [B. 27, 267—265].

Eine inomere Nitrophenylareinekure sell nach Michaelle [A. 580, 294] in geringer Mange neben der Meinsture entstihen, wenn Phenylareinekure (1 Tell) mit kannentrierter Selpstenskure (5 Telle) mit kannentrierter Selpstenskure (5 Telle) mit kannentrierter Selvschlekure (10 Telle) im Behr mit 185—165° währund 8 Stunden erhitet wird. Diese Mitrosture sell in rehum Wasser nicht löstich sein.

8-Nitro-4-chlorphenylarsinsäure, NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(Cl).AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, wird aus 4-Chlorphenylarsinsture durch Nitrieren erhalten und bildet weiße Blättehen, die sich beim Erhitzen unter Verpuffung serseisen. Beim Hrwärmen mit Natronlauge wird Chlor gegen Hydroxyl ausgeisuscht, und es entsteht die technisch wichtige 8-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure (s. d.) [D.R.P. 245 586, C. 19, I. 1529].

8-Nitro-4-Methylphenyl-arsinskure, Nitrotolylarsinskure, NO, O,H,(OH,)AsO,H,. Zur Derstallung nitriers man p-Tolylarsinskure mit Salpetarschwafelskure. Das Produkt bildet schöne, seideglänsende Nadeln oder kleine Schüppehen, die noch nicht bei 800° schmelsen [Michaelis, A. 230, 891].

Die Sulue werden im allgemeinen nach den gleichen Methoden erheiten wie diejenigen der Mirophenyitänheitere. Beschrieben sind: MO<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MO<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MO<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MO<sub>4</sub>, O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub>O<sub>4</sub> - [M., A. 220, 323].

8-Nitro-4-chlor-5-methylphenyl-arsinalure, NO. C.H.(CI)(CH<sub>2</sub>). AsO.H., resultiert durch Nitrieren der 4-Chlor-mtolylareinellure, Gelbliche Nadeln vom Sm. 810°. Tauscht beim Erwirmen mit Alkalilange Ohlor gegen Hydroxyl ens unter Bildung von Nitro-kresolarsinskure [D.R.P. 245586, C. 12, I, 1522].

P-Nitro-2,4-dimethylphenyl-arsinsaure,

NO. O.H. (OH.) A.O.H.

Man löst 2,4-Dimethylphenylarsimeture in kalter, rauchender Salpetersture, gießt in Wasser und verdampfs auf dem Wasserbad. Weiße, kurse Nadeln, die bei 207° schmeken, über 806° sich unter Verpuffung zersetzen [Michaelis, A. 330, 884].

?-Nitro-2,5-dimethlphenyl-arsinshure,

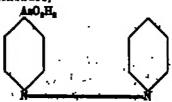
 $NO_{a}$ ,  $O_{a}H_{a}(OH_{a})_{a}$ ,  $AsO_{a}H_{a}$ .

8,5-Dimethylphenylaminature wird in einem starken Ueberschuß kalter, 100% iger Sulpetersture aufgelöst, darauf wird mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad eingedampft. Lange, gelblichweiße Nadeln vom Sm. 205° [Michaelis, A. 820, 889].

4-Nitrophenylarsinshure, NO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.AsO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>. Darstellung durch Hinwirkung von arseniger Shure oder Natriumarsenis auf dissotiertes p-Nitranilin. Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkristellisiert; es ist in Alkohol leicht lüslich [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

- 7) Nitroso-, Aso- und Asoxybensol-arsinaburen.
- 4-Nitroso-phenylarsinskure, NO. C. H. AsO. H., entstaht, wenn men eine neutrale oder schwach alkalische Lösung von. 4-aminophenylarsinsaurem Natrium mit neutraler Sulfomonopersturelösung oxydiert. Beim Anskurm scheidet sich die Nitrososkure in feinen, schwach gelben Nitelehen ab, die sich in heißem Wasser leicht, schwarer in kaltem mit intensiv dunkelgrüner Farbe lösen; bei 180° fürben sie sich braum, später schwars, bei noch höherer Temperatur tritt Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Bei gelinder Reduktionsmitteln, wie Natriumhydrosulfit, 4,4'-Diamino-arsenobensol. Der Körper seigt alle typischen Resktionen der Nitrosogruppe; insbesondere läßt er sich mit primären Aminen zu Asoverbindungen und. mit Hydroxylamin sum Antidiasotat, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>As. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. N = N. OK, kuppeln, welch letzteres mit Komponenten glatt zu Asofarbstoffen susammentritt [Karrer, B. 45, 2065; 2859, P. Anm. K. 50826, Kl. 19].

Asobansol-p-artinehure,



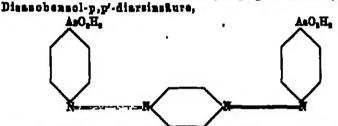
Darstellung durch Kondensation von 4-Ritrosophenylausbeäme mit Anilin in Eisestig und Fällen mit Asther. Brumes, amorphes Pulver, leinkt löslich in Alkalien, Alkalikurbonsten und Ammoniak, eskwar löslich in Wasser und verdönnten Säuren [Karrer, B. 45, 2262].

Asolonsol-p,p'-diarsinsEure

AsolHa

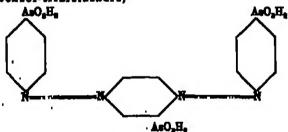
AsoluHa

Entsteht entsprechend der verbeschriebenen Verbindung, wurn man 4-Mitrosophenylarabathen mit 4-Aminophenylareinskure kondensiert. Dunkelbramen Pulver, leicht lüdigk in Alkalien, sahwer Beliek in kultem Wasser und vertiftenten Mineralsturen, löglich in konsentrierten Mineralsturen (mit purpurreter Farbe) [iee. etc.].



Aus 4-Mitrosophenyl-aminiture und p-Phonylandianeia. Schwarzes Pulver mit metallischem Oberfächtungianu. In Alkali mit rothrumer, in kunnentrierten Skuren mit roter Farba Belleh.

Disasobensol-triarsinsture,



Aus 4-Mitroso-phenylaminature and p-Phenylandiaminars in alure. Solvenzes Pulver mit dunkelgrünem Oberflichemenhizmer, in Alkali mit denkelbramer, in konseminisches Share mit purpurretur Farbe löstich [los. etc. S. 9866].

Anoxybennol-p,p'-diarrinshure

AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

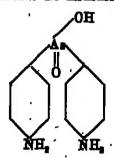
AsO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>

wurde von Bei in en stein erhalten durch Oxydation von 4-Aminophenylandures mit Furziegenhalten in alkalischer Lösung. Die Stare wurde als Bariumsals in-Hert, am wolchem noch des Dinatriumsals, ein brämbiehes Pulver, dargestellt wurde [J. pr. (5) 86, 267].

## 8) Amino-aryl-arsinahuren.

Die meisten Amino-arylareinsturen erhält man durch direkte Synthese, indem man primäre Amine mit Arsensäure verschmikt. Bereits im Jahre 1868 hatte Béchamps [C. r. 56, I. 1178] beim Erhitem von arsensaurem Anilin eine kristallisierte Substans erhalten, die er jedoch für Orthoarsensäureanilid, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NH. AsO(OH)<sub>9</sub>, ansprach. Den wahren Beaktiousverlauf erkannten Hhrlich und Bertheim [B. 40, 8292]; sie seigten, daß das Béchampssche Produkt den Arseniäurerest sowie eine primäre Aminogruppe an den Bensolkern gebunden enthält, also eine Aminophenylarsinsäure, H<sub>8</sub>N. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>, AsO<sub>8</sub>H<sub>2</sub>, ist<sup>1</sup>). Den Proseß, der zu ihrer Bildung führt, stellten sie in Parallele mit der Entstahung der Sulfanilsäure beim Erhäuen von schwefelsaurem Anilin, bestelmeien ihn daher auch als "Arsenierung", die Beaktionsprodukte als "Arsenilsäuren". Die Reaktion ist dann in der Folgeseit, imbesondere von Benda, eingehend untermeht worden.

Meist ist es vorteilhaft, zur Arsenierung einen Ueberschuß an Amin anzuwenden; die Beaktion vollzieht sich im allgemeinen bei 170 bis 200°. Zur Aufsrbeitung der Schmelze gießt man in Wasser, macht alkalisch und entstant unveründertes Amin. Nötigenfalle wird jetzt zunächst durch Berythydret Arsensture und gebildete arsenige Sture niedergeschlagen, dann durch passenden Zussis von Salzzture die rohe Arsinsture gefällt [vgl. Benda, Kahn, B. 41, 1674; Benda, B. 48, 8681]. Diese ist häufig durch eine sekundäre Arsinsäure verunreinigt, die nebenhar dadurch entsteht, daß 1 Mol Orthogrammanne mit 2 Mol Amin resgiert [vgl. Benda, B. 41, 2876 ft.]. Beispielsweise im Falle des Anline hat dieses Nebesprodukt die Konstitution



<sup>1)</sup> Vgl. unter .4-Aminophonylarqineaure" und .4-aminophonylarqinnaures Matrium".

einer Diamino-diphenylarsinskure. Zur Reinigung löst man die rohe Arsinskure in so viel starker Natronlauge, daß die Flüssigkeit gerade schwach alkalisch auf Lackmus resgiert; aus dieser Lösung fällt Alkohol im wesentlichen nur das Natriumsals der primkren Aminoarsinskure, während die Verunreinigungen, insbesondere die sekundkren Verbindungen, in der Mutterlauge bleiben.

Bei der Arsenierung des Anilins tritt der Arsenskurerest in die pero-Stallung zum Stickstoff. He folgt dies aus der Tatmahe, daß die gebildete Amino-phenylarsinskure beim Erwärmen mit Jodkalium und währiger Schwefelskure glatt in para-Jodanilin übergeht [Hhrlich, Bertheim, B. 40, 8294; 8297]. Mit Hilfe derselben Besktion ist festgestellt worden, daß auch im Falle der Anilinhomologen (und aubstituierten Aniline) der Arsenskurerest steits die para-Stellung aum Stickstoff aufrucht, sofern diese frei ist. Ist die para-Stellung beseint, so erfolgt entweder überhaupt keine Arsenierung, oder der Arsenskurerest tritt in die ortho-Stallung, es werden ortho-Arsenskurer gebildet, meiet allerdings mit schlechter Ausbeute [Bende, B, 42, 8619 und 44, 8294].

Auf die außerordentiiche Beaktionsfähigkeit der Amino-arylareinsturen, die die Grundlage für sahlreiche Synthesen bildet, ist oben schon hingswissen worden. Besonders hervorgehoben sei hier die Diasotierbarkeit; der Diasotierungsprozen verläuft vielfisch so gistt, daß der Mitritverbrauch sur quantitativen Bestimmung der Arsinsture dienen kann [Benda]. Die Diaso-arylareinsturen seigen einerseits die typischen Diasospaltungen, anderseits kuppeln sie mit Asofarbetoffkomponenten su Farbetoffen, die — selbet bei Verwendung basischer Komponenten — infolge Anwesenheit des Arsensturerestes alkalilöslich sind.

Ortho-Amino-aryl-arsinsturen, ortho-Arsanilsturen.

2-Aminophenyl-arsinsture, o-Arsanilsture, NH<sub>2</sub>. C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, wurde von Benda [B. 44, 8804—8808] auf kompliziertem Wege erhalten. Hr ging aus von der 2-Amino-5-nitrophenyl-arsinsture (s. d.)

NO A O H.

Die Aminogruppe wurde durch den Oznleiturerest geschützt, hierauf die perzeitendige Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, istature diesetiert und durch Wesserstoff ersetzt:

Men gelengte so elso sum Oxalylderiyat der o-Arsanilature, das dam durch Verseifung die o-Amino-phenylarsinskure selbet Hafarte. Sie bildet Nadeln vom Sm. 158°, die sich schon bei gewöhn-Hoher Temperatur reichlich in Wasser lösen; spielend löslich sind sie in Alkalism und in Situren, sowie in Mathyl- und Aethylalkohol, laicht in Bisensig, nur spurenweise in Asther. Beim Erwitzmen mit Jodkalium und verdünnter Schwefalsture geht die Sture ashr leicht unter Abspeltung des Arsenrestes in p-Jodanilin über, worses die Konstitution falgt. Von den beiden Isomeren unterscheidet eich die ortho-Verbindung außer durch ihre weit größere Löslichkeit in Wasser und den medricaren Schmelspunks such durch ihre höhere Toxisisst und durch ihre geringere Beständigkeit: so arfolgt die Umwandlung in o-Jodanilin sahon bei niedrigerer Temperatur als bei der para-Verhindung, so tritt sehon beim Erhitsen wildriger Lösungen der orthofilture, wann dieselbe nicht völlig rein ist, Geruch nach Anilin auf. Im :thrigen abor ist die o-Amenileture ihren Isomeren recht Shulich, so läst sie sieh nementlich scharf mit Nitrit titrieren. Die Dienoverbindung kuppels mit β-Naphtal in sodaalkalischer Lösung zu einem orangen Farbstoff; betupft man diesen auf Filirierpapier mit einem Tropfen nit -Retronlange, so wird ar gelber oder, bei größerer Konsentration, kanm sichtbar vor Endert, während die entsprechenden Farbetoffe aus secteund para-Sture unter gleichen Bedingungen nach sehmutzigrot bis violetirot umschlagen.

Von Salmen der ortko-Reihe hat Benda [loc. cit.] des Bariumsals erhalten durch Fillen einer auf Lackmus neutralen Lösung der Sinre in Barythydrut mit Allmhol; stinspikanender kristallinischer Riedersching. Durch Fillen einer neutralisierten Lösung der Sinre mit Bilberniren resultiert des Silbersals als weißer, künig-amorpher Riedersching, der sich alshald in gillnande Midalohen verwandelt.

5-Ohlor-2-aminophenyl-arsinshure, NH<sub>z</sub>. C<sub>z</sub>H<sub>z</sub>(Cl)AsO<sub>z</sub>H<sub>z</sub> wards durch Arsenierung von p-Ohloruzlin erhelien. Madeln, wesig löslich in kalizen, leicht löslich in heifem Wasser und Alkohol, sehr leicht in Methylalkohol. Sim. 207°, bei rasehem Erhimm [Benda, B. 42, 8622].

5-Nitro-2-aminophenylarsinskure, p-Nitranilinarsin-

Diese Siture wird durch Arsenieren von p-Nitrosnilin dargestellt [200 g Arsensiure, 700 g p-Nitrosnilin, Temp. 210°]. Da die para-Stellung sur Aminogruppe besetzt ist, tritt der Arsensiurerest in die ortho-Stellung. Während aber sonst in solchen Fällen die Arsenierung schwer, d. h. mit schlechter Ansbente, erfolgt, wird das p-Nitranilin verhältnismäßig leicht arseniert. Das Produkt bildet schöne, orangegalbe, giffmende Prismen, die bei 285—286° unter Zerseisung schmelsen, in kaltem Wasser wandg, in heißem, sowie in Alkalien, Alkohol, besonders aber in Methylaikohol leicht löslich sind. Beim Erhitsen mit Jodkalium und Schwefeleiture wird Jod-p-nitranilin

vom Sm. 105° srhalten, woraus die Konstitution folgt. Die p-Mitrauflinaraineture ist, wie oben ausgeführt, Ausgangsmeierial für die Bereitung
der o-Arsanileture, Durch Reduktion läßt sie sich in p-Phanylendiaminarsinsture (s. d.), durch Erwitenen mit Allestilauge unter Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl in 5-Nitro-2-oxy-phanylarsinsture (s. d.) überführen. Endlich liefert füre mineralsaure Lösung
mit Natriumnitzis glatt die leicht lösliche, kaum gefürbte Diamoverbindung [Banda, B. 44, 8298—3295; D.R.P. 243 698, C. 12, I, 762];

ans dieser resultiert durch Erneis der Diesegruppe gegen Wasserstoff m-Nitrophenylarsinskure.

2-Amin e-5-methylphenylarsinskure, NH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, verfilste Nkdelohen vom Sm. 176°, wenig Kelich in keltem, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, spielend in Methylalkohol, entsteht durch Arsenieren von p-Tehuldin [240 g p-Toluidin, 60 g Arsenskure, Temp. 195 bis 200°] [Benda, B. 42, 8621].

2-Amino-8,5-dimethylphenylarsinsaure

Darstellung durch Amenierung von m-Xylidin, Mikrokristellinisches Pulver vom Sm. 199—200°. Geht durch Erhitzen mit Jodkalium und währiger Schwefelsture in des Jodxylidin

vom Sm. 64--65° über, worsne die Konstitution folgt [loc. cit. S. 8692].

Mets-Amino-aryl-arsinsEuren.

8-Amino-phanylarsinsture, Metarsanilature



Michaelis war es nicht geglückt, die durch Nitrieren von Phenylarsinsture erheitene Nitrophenylarsinsture (s. d.) sur Aminosture zu reduzieren [B. 27, 268; A. 290, 294; B. 41, 1516]. Die Schwierigkeit besteht derin, das Reduktionsmittel im allgemeinen nicht nur die Nitro-, sondern zuch die Arsensturegruppe augreifen; so reduziert z. B. Schweislwasserstoff die Nitrogruppe zur Aminogruppe, aber unter gleichszitiger Schweislung des Arsensturerests. Bertheim gelang es nun, diese Nebenwirkung durch eine gesignete Entschweislung nachträglich wieder aufsuheben und so aus der Nitrosture die entsprechende Amino-

säure su erhalten. Dies erreichte er dann noch auf einem sweiten Wege, indem sich nämlich im Natriumamalgam ein Beduktionsmittel fand, welches die Nitrogruppe in die Aminogruppe verwandelte, ohne den Arsensturerent zu verändern. Diese Methode ist später auch auf andere Nitrogruppaluren übertragen worden.

Die Konstitution der so erhaltenen Aminosture war anfangs sweifelhaft, da einerseits damals nur die perc-Aminophenylaminature bekannt war, so daß das neue, mit dieser nicht identische Produkt die artho- oder mete-Verbindung sein konnte, anderseits die Konstitution der Nitrophenylaminature auch nicht feststand, wenn auch Ehrlich und Bertheim die mete-Stellung für wahrscheinlich hielten [B. 40, 8295]. Die Frage wurde endgültig beantwortet durch Bertheim und Benda [B. 44, 8297 ff.]; sie stellten am den ihrer Konstitution nach festgelegten Nitro-amino-phenylarsinsturen

durch Braziz von NH<sub>2</sub> gegen H unzweifelhalte meto-Nitrophenylarsinellure, und aus dieser meto-Aminophenylarsinellure her und identifizierten diese mit der aus Michaeliuscher Nitrophenylarsinellure erhaltenen Aminophenyl-aminellure. Damis war die letztere als meto-Verbindung erkannt.

Zur Darstellung der Metarandisture mit Schwefelwasserstoff behandelt man die ammoniskalische Lösung der Nitrosture wiederholt mit dem Gas und dampft schließlich zur Trockne. Der Rückstand wird mit wäßriger Salasture sungesogen, der Auszug mit Natronlange übersättigt und nun in der Hitza mit Kupftrustz behandelt, wobei sich folgende Reaktionen abspielen (R = NH<sub>a</sub>, O<sub>a</sub>H<sub>a</sub>):

$$BA_{a}S_{a} + 2 Ou(OH)_{a} = BA_{a}O(OH_{a}) + 2 OuS + H_{a}O;$$
  
 $BA_{a}S + 2 Ou(OH)_{a} = BA_{a}O(OH)_{a} + Ou_{a}S + H_{a}O.$ 

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird neutralisiert und mit Zinkacetat verseist; es fällt metaraanilaaures Zink sus, das man nach dem Absungen und Auswaschen mit Soda in der Hitse zerlegt. Die alkalische, vom Zinkkarbonat befreite Filtesigkeit wird mit Schmäure neutralisiert und mit Misemig stark sauer gemacht; die Metarsanilaaure scheidet sich dann als meist etwas gefärbtes Kristallpulver ab [D.R.P. 206844, O. 09, I, 968; Bertheim, B. 41, 1656].

Will man die Nitrophenyl-arsinellure mit Natriumamalgam redusieren, so liet man in reichlich Mathylalkohol und digeriert auf dem

Wasserbad mit überschüssigem 4% igem Amalgam, bis damalbe völlig verbraucht ist. Nun verjagt man den Alkohol, nimmt mit Wasser auf und überskitigt nach dam Abtrennen des Quecksilbers mit starker Selsskure. Nach 12 ständigem Stehen hat sich Kochsals und eine geringe Menge Nebenprodukt 1) abgeschieden, von dem man abfiltriert. Das Filirat wird mit konsentrierter Natriumsestatiösung versetzt, bis die Resktion auf Kongo eben verschwindet: beim Impfen oder Reiben der Gefiß winde kristalliziert dann die Aminosture in reichlichen Mengen aus [vgl. loe, eit. sowie Bertheim, Benda, B. 44, 8899].

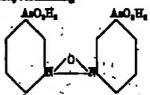
Bine weitere interesente Bildungsweise der Metersmileture hat Bende beobschtet [B. 44, 8802]. Behandelt man die 2,5-Diaminophenylarsinskure (p-Phenylandiaminarsinskure, z. d.)



in source Lösung mit 1 Mol Nikrit, so wird, im Gegensuiz zur p-Phenylandiaminsulfosiure, die orthoutindige Aminogruppe diazotiert. Hrestat
man also jetzt die Diazogruppe durch Wasserstoff, was mit Alkohol
unter Zusziz von Kupfarpulver bewerkstelligt werden kann, so resultiert
m-Aminophenylarsinsiure. Um diese aus der Flüszigkeit zu isolieren,
führte Benda sie mittals eines weiteren Mols Ritzit in ihre Diazoverbindung über und kuppelte diese mit β-Naphtol. Die Spaltung des erhaltenen, schwer löslichen Asofarbetoffs mittals Hydrosulfit lieferte dann
(neben Aminonaphtol) reine Metarsanilature. Diese Methode, Aminoerylareinsiuren aus Lösungen und komplisierten Gemischen auf dem Wege
über einen schwer löslichen Asofarbetoff zu isolieren, leistet auch in
anderen Fällen gute Dienste [Benda].

Die Metarsanilskure ist in Wasser schwerer löslich als die Paravarbindung, damnach also sehr viel schwerer als die Orthoskure; sie erfurdert en. 200 Telle kaltes und en. 50 Telle siedendes Wasser zur Lösung und kristallisiert aus der heißen Flüssigkeit in prüchtigen, derben, furblosen Prismen vom Sm. 214° [Sm. der o-Skure: 158°; die p-Skure

<sup>&#</sup>x27;) In scholat die Assayverhindung



es este.

screetst sich gegen 800 J. In Methylalkohol, in dem die beiden Isomeren leicht löstlich sind, wie überhaupt in organischen Solventien, ist die Metasture sehr wenig löstlich. Ihre Toxizität ist etwa die gleiche wie die der Paraverbindung. In chemischer Besiehung ist sie ausgeseichnet durch die größere Haftfestigkeit des Arsenskurerests am Bensolkern: im Gegensatz zu den Isomeren gibt sie beim Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelskure kein Jodanilin. Mit Bromwasser Haftert sie eine gebromte Aminophenylarsinskure, während Arsenilskure unter diesen Umständen Tribromanilin und Arsenskure ergibt.

Im übrigen ist die Metarsenlisture ihren Isomeren ähnlich. So löst sie sich namentlich spielend in Alkalien, Soda, Netriumbikarbonat, Ammoniak, und wird darens durch die äquivalente Mange Mineralsture wieder abgrechieden, während sie im Ueberschuß der letzteren leicht löslich ist; so zeigt sie eine weitgehende Analogie in den Selzen, und endlich in der Tutzsche, daß die Metarsenlisture sich ebenfalls leicht und quantitativ dia zotieren 1864. Die Diazoverbindung kuppelt mit Asokumponenten zu alkalilöslichen Farbetoffen.

8.Oarboathoxy-amino-phenylarsinsaure,

A.O.H., O.H., HH. 0000, H.,

entsteht durch Binwirkung von Chlorkohleneinrelähylester auf Motarsamilaäura bei Gegenwart von Soda. Sehtes Nadela aus heißen Wasser, Su. cs. 180° unter Merseinung. Mafert beim Mitchern

2-Nitro-8-earbotthoxyamine-phonylarsinature,

AsO, H., O, H., (MO.). MH. COOO, H.,

heligelbie Krisinlipulver, in Wasser schwer, in Alkalien mit gelbroter Farbe leicht Belieb [P. Ann. F. 8862], Kl. 18 q].

2-Mitro-8-amino-phenylarsineBure,

AsO,H, O,H,(HO,).RH,,

wird nach P. Anm. F. 20 621, Kl. 12 q. erhalten, wenn man Matersanilature sunfichet mittele Chlorichlandursesten in ein Urathan überführt, heistens nitziert und hieranf die Carboalkyknygruppe wieder abspeliet. Die Stellung der Mitrogruppe folgt aus der Tainasha, daß die durch Reduktion entrichtende Diaminoskure ein typisther ortho-Diamin dentellit, siedenstin aber von der 8,4-Diamino-phenylandurellure (s. d.) verschieden ist.

Para-Amino-aryl-arsinshuren.

4-Aminophenyl-arsinsaure, Arsanilsaure:

AsO,H,

Berthelm, Handrock der ergenisches Amerywhindingen.

Diese besonders wichtige Amino-aryl-arsinature entsteht durch Arseniarung von Anilin. Sie wurde, wie oben erwähnt, nebst einigen ihrer Salse bereits im Jahre 1868 von Béchamps beobachtet [C. r. 56, I, 1179], aber als Orthoersenstureanilid sufgefaßt. Die richtige Konstitution erkannten Ehrlich und Bertheim [B. 40, 3292 ff.]; ihre Beweisführung ist kurs folgende:

- 1. Die Subetens ist kein Anliid, denn sie ist unter Bedingungen, bei denen die Anliide, besonders aber diejenigen der anorganischen Säuren, vorseift werden, ganz beständig.
- 2. Die Substans enthält eine primäre Aminogruppe; dem sie läßt sieh mit Leichtigkeit dissotieren und in Asofarbstoffe überführen und bildet ein intensiv rotes Kondensationsprodukt mit β-naphtochinon-sulfosurem Natrium. Alle diese Derivate enthalten noch den Arsensäurerest, daher ist
- 8. der Arsensturerest am Benzolkern versukert; mit anderen Worten, die Substans ist eine aromatische Arsinature. Dies geht auch aus ihrem Verhalten gegen Magnesiamischung, sowie Calciumehlorid, das dem der anderen primitren Arsinaturen entspricht, hervor, sowie aus der Tatsache, daß sich der Arsensturerest durch Jod sehr glatt ersetzen 1851; hierbei entstaht ansschließlich
- 4. Parajodanilin, also siehen Amensturerest und Aminogruppe sueinander in pere-Stellung.

[Vgl. auch \_4-aminophonylarsinsaures Natrium'.]

Die p-Aminophenyl-areinature oder Arsanilature also, wie men de durch Arsenierung des Anfline erhält, wird zur Reinigung sweckmanig in the Mononatriumsals übergeführt; dieses serlegt man denn durch die Equivalente Selusturemenge. Die Arsenleture bildet weiße Madelu, die in kultem Wasser schwer, in heißem leichte löulich sind; die License reagiert somer. Leicht löst auch Methylalkohol, viel sohwerer Asthylalkohol und Riesesig, während in Asther, Aceton, Kohlenwasserstoffen die Substanz kanm löslich ist. Als Store ist Arandisture in alkalischen Mittale leicht Melich; eie zeigt aber auch basische Rigenschaften, indem ale sich schon in verdümten, überschüssigen Mineralaktien 16st. Von dieser Eigenschaft kann man häufig Gebrauch machen, um die Armenfielure von denjenigen ihrer Derivate zu trennen, die weniger basisch baw, silirker saner sind und sieh denhalb in wilfrigen Mineralallinen nicht mehr lösen (z. B. Acetersenlisture, helogenierte Arsenilalluren usw.). Beim trockenen Erhitisen ist die p-Aminophenylarsinstere beständiger als ihre Isomeren; sie zerschel sich ohne eigentlichen Schmelzpunkt and um 800° 1).

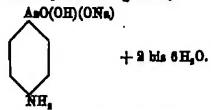
<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Bel 150° verliert die Stime 1 Mol. Wasser, vielleicht unter Bildung des Anhydride [Sec. 98, 1900, Ann.].

Das chemische Verhalten der Aranilature ist im wesentlichen im obigen Konstitutionsbeweis enthalten. Hingewiesen sei nochmale auf die glatte Diazotierbarkeit<sup>1</sup>), die sich sur titrimetrischen Bestimmung benutzen 1885 [weiteres siehe unter "p-aminophenylarsinsaures Natrium<sup>3</sup>].

#### Balse der Arsanilsaure.

Balasaure Arasailekure: HOl, NH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Die Lössing der Amazilekure in Sakakure wird auf dem Wamerbade aur Trockne gedampft und der Rückstand über Asistaki von anhaftenden Ohlorwassentoff befreit. Des Sale ist infolge hydrolytischer Spaltung zicht klar lüslich in Wamer, wohl aber in Methyl- und Asikylalkohol; am finnen wird es durch Asther wieder abgeschieden [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 8298].

4-Aminophenyl-arsinsaures Natrium, Arsanilat, Atoxyl, (in England such Sosmin genennt):



Disses Sals wird erhalten, wenn man die Arsanilskure in so viel Nakron löst, daß die Lösung auf Lackmus naukral oder höchstens gans schwach alkalisch reagiert; es hildet ein welfes Kristellpulver oder farblose Nadeln. Je nach den Umständen, unter denen die Kristellisation erfolgt, insbesondere ob aus reinem oder alkoholhaltigem Wasser, enthält das Sals 2—6 Mol. Kristellwasser. In Wasser und Methylalkohol ist es leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Asthylalkohol. Verseist man die konsentrierte wißrige Lösung mit der kquivalenten Mange Mineralskure oder überschüssiger Essignäure, so wird die Arsanilskure fast quantitativ gefällt [Bhrlich, Bertheim, B. 40, 8296]. Durch Umsetzung mit Salsen von Schwarmetallan, sowie Alkaleiden lassen sich aus dem Natriumsals andere Salse der Arsanilskure gewinnen (s. umten).

Das arsantisaure. Natzium ist zuersi im Jahre 1902 unter dem Namen "Atoxyl" von den Vereinigten ehemischen Werken, A.-G., Charlottenburg, als ein wenig giftiges Amerikale in den Handel gehracht worden [vgl.) O. Of., I, 775 unter "neue Araneimittel"]. In das gleiche Jahr fallen die grundlegenden chemotherspeutischen Versuche von Ehrlich und Shige, perseitere Hekrankungen durch Injektion von Chardkalien zu heilen. Bei ihren Arbeiten versuchten die beiden Forscher such die Wirkung des Aboxyls auf Trypanosomen, doch ihr Stamm, der

<sup>7</sup> Vgl. D.B.P. 205449, O. 20, I, 600.

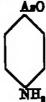
damale einsige in den Instituten vorhandene, gehörte zu danjenigen, die mit Arsenikulien nicht reagieren. Es wurde daher keine Beeinflusung beobachtet. Zu einem anderen Resultat gelangten im Jahre 1905 im Liverpooler Tropeninstitut Thomas und Breinl. Diese Forscher hatten einen anderen, gegen Arsen außerordentlich empfindlichen Parasitenstamm in Händen und konnten daher eine günstige Einwirkung auf Trypenosomiasis feststellen. Als Hhrlich sich nunmehr wieder dem Atoxyl suwandte, machte er im Jahre 1905 die überrandende Entdeckung, daß das Präperat in mineralsaurer Lösung salpetrige Säure verbrauchte und dadurch die Fähigkeit erlangte, mit Archompomenten zu Azofarbeioffen zu kuppeln, die ebenfalle noch die Arsensäuregruppe enthielten. Diese Tutsache war mit der damaligen Auffassung des Atoxyls als eines Metarasenstureanilies von der Farrai O.H., NHASO, [O. 09, I., 947] nicht in Einklang zu bringen. Ehrlich vereinigte eich nun mit dem Verfasser zu weiteren Versuchen, und man stellte fest [1906]:

- I, daß das Atoxyl kein Anilid, sundern das Mononstriumsalz einer Saure ist;
- 2. daß diese Sture den Arsensturerest sowie eine primtre Aminogruppe an den Bensolkern gebunden enthält, und zwar in Parastellung zueinander, mit anderen Worten, daß dieser Sture die Struktur der Parasmino-phenylarsinskure zukommt [B. 40, 8292 ff.].

Diese Feststellung wurde der Ausgangspunkt für die großeitgigen chemotherapsutischen Untersuchungen Ihrlichs und damit für die neuere Hintwicklung der Arsenchemie, die je durch die Biologie hervorgerufen und mitchtig befruchtet worden ist. Solenge men im Atoxyl einen Vertreter aus der Klasse der bekanntilich leicht spaltbaren Antlide auh, war keine Möglichkeit einer absmotherspentischen Beerbeitung gegeben, Nachdam aber die wahre Konstitution dieser Substans als einer beständicen Anilinarsinature erkennt war, war det Weg freigemacht für die mennigfaltigeten Umformungen und neuen Synthesen, wie eie in der Folgeseit von Hhrlish und seinen Mitsrbeitern ausgeführt wurden. Die Führung hatte hierbei des hiologische Experiment. Nach seinen Ergebnimen wurde eine neue Kombination entweder verworfen oder weiter boarbeitet, so son der gewaltigen Fulle des Materials des wenige für die Therapie Branchbare harapageschält und schließlich in systematischer Arbeit ein dem Atoxyl anterordentlich überlagener Hellstoff, das fialvarsan, aufrefunden.

Wie oben erwähnt, vermag das Atoxyl Trypenostmissis günetig su besinflussen. Dersufhin wurde es gegen die so verheerende, durch Trypenosoma gembienes verusschie Schlafkrankheit des Monschen angewandt. Die Versuche berechtigten aufangs su schinen Hoffnungen, und so ging man weiter dass über, Atoxyl auch bei anderen Krankheiten, namentlich den Spirillosen, und insbesondere bei Syphilis in Anwendung zu bringen. Als man hier aber zu den wirknamen größeren Dosen überging, beobschiete man in nicht allzu seltenen Pällen schwere Nebenwirkungen des Atoxyls auf den Organismus, insbesondere auch Erhlindung. Aber auch bei der Schlafkrankheit verschlechterten sich die Resultate. Je lünger man die behandelten Patienten beobschien konnte, um so sieherer sah man Residive auftreten; von wirklicher Dauerheilung konnte nur in wenigen Pällen die Rede sein. Diese Taisachen in Verbindung mit dem Erscheinen neuer Heilmittel haben den Gebrauch des Atoxyls erheblich eingeschränkt.

Behr auffallend ist, daß Atoxyl "in vitro" auf die Trypanosomen nicht einwirkt. "1—2° jeige Lösungen vernichten diese zerten Gebilde nicht, da man stundenlang unter dem Mikroskop ihre Bewegungen verfolgen kann. — Dagegen verschwinden aus dem Binte des Manschen 5—6 Biunden nach einer Injektion von 0,5 g Arsanilat die Parasiten vollständig, also es erfolgt eine Abtötung bei einer Konsentration von etwa 1:120000° (Bhrlich). Die Brecheinung ist nach Bhrlich folgendermaßen zu erklären: die Trypanosomen vermögen den fünfwertigen Arsenrest nicht zu verankern, deshalb het ihnen die Atoxylösung nichts an. Im Organismus des Versuchstieres wird jedoch das Arsenilat zum Teil reduziert zum p-Amino-phenyl-arsinoxyd (s. d.),



einer Verbindung, in der das Arsen dreiwertig, gewissermaßen ungestitigt ist. Durch diesen ungestitigten Charakter wird es vom "Amenoceptor" der Trypanosomen gebunden, die infolge dieser Reaktion augrunde gehen. [Zu dieser Theorie der Atoxylwirkung vgl. insbesondere: Ehrlich, B. 43, 27 ff.; Roehl, C. 09, I, 1666 und Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentalle Therapie 1909, Bd. II, 496.]

Für die praktische Verwendung des Arenilats ist noch auf einen wichtigen Umstand himsuweisen. Die währigen Löungen des Präparaiss sind nicht hinreichend beständig; in der Hitze tritt je nach der Temperatur und der Dauer der Einwirkung eine gewisse, mehr oder minder erhebliche Abspaltung von Arsen (sunächst in Borm von Arsensture) ein. Atoxyllösungen sollen daher nicht durch Hitze sterilisiert werden [vgl. datu Fourneau, O. 07, II, 1008; Monferring, O. 08, II, 1897; Candustio, O. 09, II, 1488].

Die Literatur über Atoxyl ist sehr umfangreich. An dieser Stelle können nur wenige Arbeiten angeführt werden, die auch ein chemisches Interesse beauspruchen dürfen. Es beschäftigen sich mit:

Beaktionen: Croner, C. 07, II, 1500. Bougault, C. 07, II, 1116. Fiori, C. 10, II, 48.

Nachweis, Analyse, quantitative Bestimmung; speziell auch im Harn:

Gadamer, C. 07, II, 561. Bougault, C. 07, II, 1116. Lockemann, Paucke, C. 08, II, 1542. Blumenthal, C. 09, I, 949. Lockemann, C. 09, I, 949. Lockemann, C. 09, I, 1595. Rupp, Lehmann, C. 11, I, 1082. Bressani, C. 11, II, 1965. Bohrisch, Kürschner, C. 12, I, 442.

Ausscheidung: Wedemann, C. 08, II, 894. Blumenthal, Herschmann, C. 08, II, 88. Nierenstein, C. 09, II, 1144. Fischer, Hoppe, C. 10, I, 44. Blumenthal, Navassart, C. 11, II, 296.

#### Weitere Salze der Arsanilsäure.

Chinarsil ist eine Kombination von Natriumarsanilat mit Chinin-Chlorhydrat, es wurde gegen Maul- und Klauenseuche empfohlen. Ueber eine Kombination von arsanilsaurem Natrium mit kolloidalem Gold vgl. D.B.P. 206343, C. 09, I, 963.

Quecksilbersalze. Von diesen ist namentlich das saure Salz unter verschiedenen Namen als Heilmittel gegen Lues empfohlen und versucht worden; das Präparat besitzt jedoch keine besonderen Vorzüge und entspricht bestenfalls dem salicylsauren Quecksilber.

- 1. Saures arsanilsaures Quecksilber, "atoxylsaures Quecksilber", auch als "Asiphyl" oder "Aspirochyl" bezeichnet, [NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>8</sub>H]<sub>9</sub>Hg, wird durch Fällen einer wäßrigen Lösung von Natriumarsanilat mit Quecksilberchlorid (HgCl<sub>2</sub>) oder durch Einwirkung von 2 Mol Arsanilsäure auf 1 Mol Quecksilberoxyd (HgO) erhalten [Mameli, Ciuffo, C. 08, II, 1891; C. 09, II, 1817; D.R.P. 287787, C. 11, II, 920—921]. Es bildet ein weißes, an der Luft einen blaugrauen Ton annehmendes Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. Alkalien wirken in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher ein unter Bildung von Quecksilberoxyd.
  - 2. Neutrales arsanilsaures Quecksilber,

## NH<sub>2</sub>. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>A<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Hg, H<sub>2</sub>O,

ist vielleicht richtiger NH<sub>2</sub>. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>8</sub>H(Hg. OH) zu formulieren. Es entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol Quecksilberoxydsalz auf 1 Mol Arsanilsäure, die in 2 Molen Alkali gelöst ist. Dieses Salz ist ebenfalls schwer löslich in Wasser; durch Alkalien wird es schneller zersetzt als das saure Salz.

Beide Quecksilbersalze können dadurch wasserlöslich gemacht werden, daß man sie mit etwa dem gleichen Gewicht Kochsalz mischt oder aber sie in wäßriger Kochsalzlösung auflöst [D.R.P. 289557, C. 11, II, 1898]. Ueber eine weitere Methode der Löslichmachung mittels Glycerin, die auch auf Salze mit anderen Metallen sowie mit Alkaloiden anwendbar ist, vgl. D.R.P. 213394, C. 09, II, 1102.

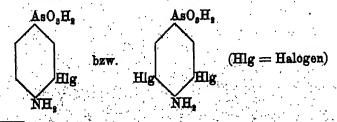
Ein Monosilbersalz der Arsanilsäure, NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>8</sub>HAg (?), Silberatoxyl genannt, ist zur Behandlung der Sepsis empfohlen worden [C. 11, II, 1546].

Arsanilsaures Chinin entsteht als Niederschlag durch Umsetzung von arsanilsaurem Natrium mit einem wasserlöslichen Chininsalz, z. B. dem Chlorhydrat. Es bildet weiße Kristallnädelchen vom Sm. 202°, die in Wasser sehr wenig, in 1°/sigem Glycerin besser löslich sind. Arsanilsaures Cinchonin wird analog durch Umsetzung von Natriumarsanilat mit Cinchoninchlorhydrat erhalten; mikroskopische Prismen, Sm. unscharf bei 180° unter Braunfärbung und Zersetzung, unlöslich in Wasser [D.R.P. 203081, C. 08, II, 1551].

## Halogenierte p-Amino-phenylarsinsäuren 1).

Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Amino-arylarsinsäuren ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Synthesen anderer substituierter Arsinsäuren darstellen, weil sie einmal sehr reaktionsfähig sind, dann aber auch, weil der Arsinsäurerest genügend fest am Benzolkern haftet und im allgemeinen bei den synthetischen Reaktionen nicht abgespalten wird. Dieses Verhalten erleidet nun eine bemerkenswerte Ausnahme, wenn man p-Amino-phenyl-arsinsäure mit Halogenen zusammenbringt. So geben wäßrige oder mineralsaure Lösungen der Arsanilsäure mit Bromwasser sofort einen Niederschlag von Tribromanilin; der Arsinsäurerest wird also abgespalten und durch Brom ersetzt nach der Gleichung:

 $NH_2 \cdot C_6H_4AsO_3H_3 + 3Br_3 + H_2O = NH_3 \cdot C_6H_2Br_3 + AsO_4H_3 + 3HBr$ . Trotz dieser Labilität gelingt es aber doch, halogenierte Arsanilsäuren darzustellen, wenn man entweder in wasserfreien Lösungsmitteln arbeitet oder die Halogene in statu nascendi zur Einwirkung gelangen läßt. Es wurden so die Mono- und Dihalogenarsinsäuren von der Konstitution



<sup>)</sup> Vgl. Bertheim, B. 48, 529-588

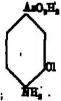
erhalten, und swar folgt die Stellung des Halogens aus der Tatesche, daß durch weitere Halogenierung unter Absprengung des Arsensfurerestes die 2,4,6-Trihalogen-aniline

entstehen, die nicht selten bereits die Reaktionsprodukte begleiten. Aus diesen Gründen konnten auch bisher höher halogenierte Arsenlieturen nicht dergestellt werden.

Alla Halogensreanilaturen sind weiße, schün kristallisierende Substanzen. Sie sind schwächer "basisch" als die Aramilature selbes und werden aus den währigen Lüsungen ihrer Alkalisales auch durch überschlusige Mineralature abgeschieden, was man zu ihrer Tramung von unvertuderter Muitaraubetanz benuizen kann. Die Monohalogenverhindungen lassen sich leicht, die Diverbindungen etwas schwieriger diesotieren. Diese stintlichen Dieselösungen sind von bemerkenswerter Beständigkeit; sie können aufgekocht werden, ohne Stickstoff en entwickeln und ohne ihr Kupplungsvermögen einzubüßen, und lassen sich nicht in die entsprechenden Phenole überführen. Zur schnellen Unterscheidung der Monohalogensmunisaluren von den disubstituierten Verbindungen ist das Verhalten gegen β-Kaphtochinonsulfosture geeignet, mit der die ersteren ein rotes Kondensstionsprodukt geben, die letzteren überhaupt nicht reegieren.

Herverscheben ist, daß durch den Mintritt von Halogen in das Molekül der Arsanilskure die Toxinität bedeutend erhöht wird.

4-Amino-8-shlorphenylarsinsaure, Monoshlorarsanileaure,

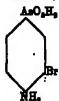


Aceternanilekure, C.H.O.MH. C.H.AsO.H. (s. d.), wird in Missesig suspendiert und mit Chler (3 Mol.) behandelt. In resultiert eine signifier wird. Beim Geber-armanilekure, die durch Kochen mit Matronleuge ententyfiert wird. Beim Geber-altigen mit Salmitere scheidit sieh dem reine Monochkrammiliekure zus. — Hipe indere Chlerierungsmehode besteht in der Minwickung, von Matriumhypochlurit auf eine währig entgenne Suspension von Aceteriumlichen. Aneit hier wird, suntehet

Acetahloraranailakure erhalim, die wie oben zu verzeifen ist [Bertheim, B. 43, 581—523]. — Endlich ist die Substana auch durch Arcenierung von o-Chloranilin erhalien worden [Bende, Kahn, Bd. 41, 1676].

Monachlorarmatileture bildet faine weiße Hidelehen, die sich leicht eine Sporrom fürben und sich bis 940° nicht verändern. Bis ist sehwer löslich anch in heißem Wauser, mwis in wilfrigen Mineraluturen, leicht löslich in albalischen Mittale, Methylund Asthylalkubol, schwer löslich in Resettig, nicht löslich in Asston, Asther.

4-Amino-S-brom-phenylarsinshure, Monobromarsanilabure,



Aranzileiure wird in Mossiguupension mit der halb en theoretischen Brossmage behandelt, wobei folgende Reaktion.eintritt:

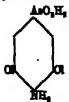
2MH<sub>2</sub>.O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Br<sub>3</sub> = MH<sub>2</sub>.O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br.AsO<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + HBr, MH<sub>2</sub>.O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>.

Des erbalisme Gescheth von Brommundleflare und bromvansersioffsaurer Amanilature 1856 sich auf Grund der größeren Löstichkeit der Amanilature im überschliediger währiger Salasiure glatt serlegen. — Die Monobromannstalleture bildet welle Madela, wie die Oblorvertindung, der nie im übrigen recht üknlich inte nie veründert nich nicht bis 286° [Bertheim, B. 43, 586].

4-Amino-8-jodphenylarsinskure, Monojodarsanilakure, NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>J, AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,

Arestrilature wird in Methylalkohol bei Gegenwart von Queckellberonyd mit der berechneten Mange Jod behandelt. Man gleft in Wasser, entraktert den Hisderschlag mit helfer Boda und fällt mit Salestare. Das Produkt wird am währigen Methylalkohol umkristallisiert. Hadeln, sehr schwer Relieh in helfem Wasser, isieht in Methylalkohol und Alkalien; vertudern sich nicht bis 258°, senstam sich aber bei stärkerum Eritisen unter Behwirsung und Freiwerden von Jed [Bettheim, B. 48, 568]. Ueber die biologische Wirkung der Bubsisses haw. fares Rabrium-, Quecksilber-, Silbersalues vgl. Uhlenhut, Manteufel, G. 60, I, 789; Biumenthal, G. 60, I, 789; G. 10, II, 1818; C. 11, II, 206.

8,5-Dishlor-4-aminophanylarsinabure, Dishlorarsanilabure,



Man suspendiare Amerikalure in Escarig and letter language Calor (2 Mol.) ein, wobel die Temperatur zicht über 40° steigen soll. Der schließlich erhaltene dieke Eristellbrei wird abgusungt und sur Reinigung aus Sodelössung mit übersehlmitiger Salestiere umgefüllt. Als Rebemprodukt der Resktien findst sich in der Einzelg-Mutterlange neben Arsensburg das 2,4,8-Trichlore millig (1) vom Sm. 77°.

Die Dieblorzenelliedure bildet gilterende Midele, die sieh bie 265° nicht vorkadern; sie eind in heißen Wamer sehr schwer lietieh, leieht in Albeiten und Methylallmbol. Die Verbiedung bildet mit Naphtookinonstilfosture kein Kondenstilonprodukt [Bertheim, B. 48, 584].

8,8-Dibrom-4-amino-phenylarsizature, Dibromarsanilature, MH,. C.H.Bn. AsO.H.

So einer Lösing von Amenikaire in Wasser + Sahmänre wird unter Rähren und Biskählung so lange Natriumhypobromitlösung sugetropfi, bis eine filtrierte Probe mit Bromwasser keine neuennewerte Fillung mehr gibt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Sada extrahiert, wobei das 2,4,6-Tribromanilin (1) vom Sm. 119° surästhleibt. Ans dem Filtret scheidet Sahmänre die Dibromarsanilature in melet schwach ross gefürbten Midalokan ab, die Skulishe Eigenschaften seigen wir die entsprechende Dishlorverbindung und sich bis 255° zicht verändern [Bertheim, B. 43, 535].

Ueber die biologieshe Wirkung des Natriumsalnes vgl. Blumenthal, C. 10, II, 1818; O. 11, II, 296.

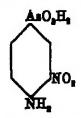
\$,5-Dijod-aminophenylarsinsLure, DijodarsanilsLure,

#### NH. C.H.J. A.O.H.

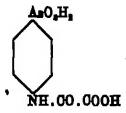
Arranfishere wird bei Wasserbudtemperatur mit nassierendem Jod bebandelt, welches durch die Weckenlwirking von Kaliunjodat und Kaliunjodid bei Gegenwart von Schwefelsture erhalten wird. Sobald freies Jod auftritt, unterbricht man die Operation und saugt den Fiederschlag ab. Zur Beinigung löst man ihn in wüßrigen Anmoniak, fügt Galeiunehlorid kinzu, wodurch Verunreinigungen gefällt wurden, und schnidet aus dem Filtrat die Dijodamanileture durch Saksature ab. Um ein ganz furblosse Produkt zu erhalten, kann man noch am Metryfelkohol unter Wasserments undrietzillisieren. Es resultieren feine Fildelchen, die selbst in siedendem Wasser kunn Belieb sind. Sie verladern sich nicht bie 250°; erst bei höherer Tusperatur tritt Zersstaung und Bildung von Joddingen ein [Bertheim, B. 43, 535].

Nitrierte p-Amino-phenylarsinsauren.

8-Nitro-4-Amino-phenylarsinshure, Nitroarsanilshure,



Diese Verbindung läßt sich in glatter Weise weder aus Arsanilsture noch aus Acstersmilsture herstellen [Bertheim, B. 44, 8098].
Bei der Einwirkung von 1 Mol. Nitziersinze auf diese Substanzen entsteht nämlich nach Benda [B. 44, 8451 Anm.; B. 45, 98] ein Gemisch
aus Diese-phanylereine Eure, Mononitro- und Dinitroersanilsture, während letztere als Hauptprodukt erhalten wird, wenn man mit
3 Mol. Nitziersinze erbeitet. Außerordentlich giste läßt sich dagegen
Mononitroersanilsture bereiten, wenn man von der aus Amanilature leicht
erhählichen Oxanilersinsture (s. d.)



suggeht [Bertheim, loo. cit.].

Man rührt die Oxanilareinsture in konsentrierte Schwefelsture ein und läßt nun bei 15-20° ein erkaltetes Gemisch aus der berechneten Menge Salpetersture (D. 1,4) und dem gleichen Volumen konsentrierter Schwefelsture eintropten. Darauf wird in Wasser gegossen und ohne Rückricht auf etwa ausgeschiedene Nitro-oxanil-arsinsture längere Zeit sum Sieden erhitet; dabei wird der Oxalaturerest abgespalten, und es kristallistert aus der entstandenen gelben Lösung beim Hirkalten reine Mononitrosreanilature in schönen, gelben, schneesternartig gruppischen Nädelchen in sehr guter Ausbeute. Diese sersetzen sich oberhalb 800° unter Geprassel und Fenererecheinung; in heißem Wasser, Mathyl- und Aethylalkohol, heißer 50° jeiger Haugsäure sind sie mäßig löslich, nicht löslich in Aceton, Aether, Kohlenwasserstoffen. Von Alkalien werden sie leicht gelöst, ebenso von konsentrierten Mineralaturen, nicht jedoch von verdünnten [D.R.P. 281 969, C. 11, I, 937; Bertheim, B. 44, 8095].

Die Bildung der Mononitroersenilskure erfolgt ebenfalls glatt, wenn man statt der Organisarinskure die Urethane der Arsanilakure, AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>.O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>.NH.000B, nitriert und die erhaltenen Nitrourethane verseift [D.B.P. 282879, C. 11, I, 1091]. Als weitere Bildungsweise, die man aber zur Darstellung größerer Mengen nicht bemutzen wird, ist noch die Arsenierung des o-Nitraniline zu erwähnen [Mameli, O. 09, II, 1856].

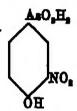
Daß in der Nitroersanlisture die Nitrogruppe in mete-Stellung zum Arsensturerent, i. e. in orthe-Stellung zur Aminogruppe steht, war nach den Substitutionsgeseinen wahrscheinlich. Den strengen Beweis erbrachte Bertheim, indem er seigte, daß die aus der Nitroersanlisture durch Beduktion entstehende Diamino-phenylagsinskure ein typiaches orthe-Diamin ist, also die Konstitution besitzt



[B. 44, 8098; 8095 ff.]. Ein weiterer Beweis liegt in der gleich zu besprechenden Beweglichkeit der Aminogruppe in der Nitroarsmilsture, einer Eigentümlichkeit, die nur durch die unmittelbar benachbarte Nitrogruppe verursscht sein kann.

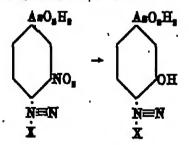
Die Nitroereenileiture besitzt heute ein erhebliches technisches Interesse; wie Benda [B. 44, 8450; D.R.P. 285141, C. 11, H. 115] nitmlich gefunden hei, tauscht ein beim Erwitzmen mit Alkalilauge die Amidogruppe gegen Hydroxyl ans:

 $(NH_s)(NO_s)O_sH_sAsO_sK_s + KOH = (OK)(NO_s)O_sH_sAsO_sK_s + NH_s$ . Hierbel extetable also die 8-Nitro-4-oxy-phonylarsinalure,



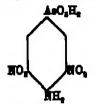
diese aber ist als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Hellmittels Salvarsan von größter Bedeutung.

Nitroeranilature läßt sich leicht und quantitativ diazotieren, beispielsweise wenn man die Lösung ihres Natriumselses, gemischt mit Natriumnitrit, in währige Mineralature einlaufen läßt. Der Ueberführung dieser Diazoverbindung in st-Nitrophenylarsinature wurde oben schon gedacht. Ein sehr interementes Verhalten seigt die 8-Nitro-4-diazophenylarsinature, wenn man sie mit mineralature-bindenden Mitteln (Natriumsestat) behandelt; es wird dabei die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt:



[Benda, B. 44, 8579; D.R.P. 248,648, C. 12, I, 761]. He entered also cine 8-Oxy-4-diaso-phenylarsinshure; diese konnie Benda in thre Muttinubelans, die 8-Oxy-4-amino-phenylarsinshure (s. d.) AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.O<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(OH)(NH<sub>2</sub>) therfuhren, deren Arsmoverbindung ein Isommeres des Salvansus darstelli.

8,5-Dinitro-4-amino-phenylarsinebure, Dinitroareanilebure,



Diese Verbindung estsisht, wie sehen erwihnt, nahen Dianophenyl-areinsüure und Mononitro-areanilakure bei der Einwirkung von 1 Mol. Ritrienskare auf Amanilakure in schwetelenner Lösung. Als Hauptprodukt erbilt man die Dinitrosiure, wenn men nach Benda [B. 45, 35; 56] Aranilakure in menokydratischer Schwetelekure mit 2 Mol. Ritrierskure bei 10—15° behandelt. Die Masse wird auf His gegussen und das amgeschiedene rote Ritrierungsprodukt abgesangt; es enthält etwas system. Trinismallin vom Sm. 187—188° beigemengt, von dem es durch Anfondenen in Soda und Amschätteln mit Asther befreit wird. Die eb geklärte Sodalösung wird mit Schwetelekure gefällt, wobei die Dinitresiure eich in geldgännenden Bilkinden abscheidet. Diese löst man nochmals in Soda, fällt mit Emigsture und kristellisiert schließlich am 50°/ciger Heigelture um. Man erhält so die Dinitroarendikure in betmilohgelben, glünzunden Radelu oder Biltitera, die siek in Alkalies, Alkalikurbonaise und Hatriumsostat leicht lösm, sehr wung dagegen in Wasser, Alkohol und verdännten Minaralekuren. Mit eineher Kalilauge fürben sie sieh sonnische violeti, die Farbe schlägt aber beid mach Braumot um.

Die auffallendete Rigenschaft der Dinisvannsnilekure besteht darin, daß sie sieh auf keine Weise diese tieren Rit. Man künnte vermeist erin, für derwegen die Konstitution einer Bitrumtso-nitro-phenylendenture AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. O<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. (EHRO<sub>2</sub>(HO<sub>2</sub>) summethreiben; doch hat Bende [loc. etc.] diese Möglichkeit widerlegt. Er sagte nämlich, daß die Bünre, in sodnelkulischer Lösung mit überschündigen Bromwener behandelt, in das p-Brom-o,o-dinisvanilin vom Sm. 188° übergeführt wurden kann. Damit war bewiesen, daß beide Ritrogruppen im Kern, und zwar in meta-Beilung som Arensämturest stahen. Zu demselben Resulist führte die Behandlung der Dinisvonnanlichure mit 10%iger Kallenge; hierbei enistend, unter Amistaneh der Amidogruppe gegen Hydroxyl, S,5-Dinisvo-4-oxyphenylarsinellure,

A.O.H., C.H.(OH)(NO.).

Homologe p-Amino-arylarsinsauren.

4-Amino-8-methylphenylersinsaure, o-Toluidinarsinsaure,



Editibit direh Arsenierung von o-Toluldin [Benda, Kahn, B. 41, 1675; D.R.P. 219210, C. 10, I, 978; O. und R. Adler, B. 41,

982; Engl. P. 855] und bildet, aus Wasser umkristallisiert, lange Prismen des haragonalen Systems. Den Schmelspunkt geben Benda und Kahn mit 195° au, während Pyman und Reynolds [Soc. 98, 1181] ihn su 198—200° fanden. Durch Erwärmen mit Jodkalium und Schwefelsture gaht die Verbindung in das Jodkoluidin vom Sm. 85° über.

o-Toluidinarsinsaures Natrium, NH<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)AsO<sub>2</sub>HNa, wird erhalten durch Lösen der Saure in der erforderlichen Menge Natronlange. Fallt man des Sals mit Alkohol, so enthält es 8 h Mol Wasser; kristallisiert man es sus rein wäßriger Lösung, so hat es 5 Mol H<sub>2</sub>O [Soc. 98, 1181]. Das Sals führt in der englischen, biologisch-medizinischen Löterstur den Namen "Kharsin".

5-Mitre-4-amino-8-methylphenylarsineaure, Mitro-o-toluidinarsinsaure,

. Willrand die Ritrierung der Asstarandielure zu Kompilizationen führt, 1884 sich des Asstylprodukt der o-Toluidisaminelure giett nitrieren. Beim Erhitzen mit Allesten tessekt die Ritroskore NH, gegen OH aus und geht in die 5-Nitro-4-oxy-3-methylphenylarsinskure (Ritrokresolarsinskure) über [Benda, B. 44, 8450].
4-Amino-9-methylphenylarsinskure, m-Toluidinarsinskure,

#### ALC.H. C.H. (OH.)HH.

Man schilt diese Verbindung durch Americanny von 25-Toluidin. His kristallisiert aus Wasser in langus, vierzeitigen Skulen vom Sm. 180° [Benda, Kahu, B. 41, 1875; D.R.P. 219 210, C. 10, I, 975].

4-Amino-9,8-dimethylphenylareinsaure, AsO,H., O.H., OH., OH., TH.,

Daniellung durch Americanny von p-Xylidin. Die Skure kriefellielert aus Wesser mit 1 Mol. Kristellwasser in derben, sethensligen Platten. Gibt des Kristellwasser kangsom im Vakuum über Phosphorelluranshydrid ab, rasch im Vakuum beim Britisen auf 110°. Die wasserfreie Substans sehndist bei 215° [Bonds, Kahn, B. 41, 1876; D.R.P. 219210, O. 18, I, 974].

4-Amino-naphtylarsinsture, a-Maphtylaminarsinsture,

Daniellung durch Americang von a Manhiylamin. Eleine Prismen und Stalen am Wasser. Sm. 175° [Banda, Kahn, B. 41, 1676; O. u. R. Adler, B. 41, 984; D.R.P. 205775, O. 60, I, 881].

## e) Acylierie Amino-aryl-arsinaturen.

In ihrer Higenschaft als primëre Amine lassen sich die Aminoarylarsinsturen leicht nach den bekannten Methoden in der Aminogruppe acylieren. Hierfür kömmen hanptelichlich folgende Verfahren in Betracht:

1. Hinwirkung der wasserfreien Säuren, deren Radikal man einführen will, auf die wasserfreien Natriumsalse der Ardnekuren.

2. Minwirkung von Saureanhydriden auf die (wasserfreien) Natriumsalse der Arsinsauren.

8. Behandlung der Natriumsalze der Areinsturen mit Saureanhydriden in wäßriger Lösung.

4. Behandlung der freien Arsinskuren mit Skureanhydriden bei Gegunwart des wasserfreien Natriumaskes der Skure, deren Radikal eingeführt werden soll, oder bei Gegenwart von ein wenig konsentrierter Schwefeleiture.

5. Hinwirkung von Sturechloriden auf die Arsinsturen, entweder direkt oder in Gegenwart von salzsturebindenden Mitteln, wie Pyridin, Natronlange.

6. Erhiten der Artinsturen mit Beursestern.

Die so erhaltsten scylierten Amino-aryl-arsinelluren sind meist schön kristallisierte Körper, die in alkalischen Mitteln leicht löstich sind. Von den Bituren mit freier Aminogruppe unterscheiden sie sich durch ihre geringere Beststätt: sie lösen sich swar eventuell noch in konzentrierten Mineraleituren, werden aber aus dieser Lösung durch Wasser gefüllt und dementsprechend aus der Lösung ihrer Alkalisalze auch durch überschützunge Mineraleiture gefüllt, ein Verhalten, das man zu ihrer Trennung von unverändertem Ausgangsmetznial benutzen kann. Ils brancht kaum hetvorgehoben zu werden, daß die scylierten Amino-aryl-arsinsturen diejenigen Reaktionen, die auf dem Vorhandensein der freien primitren Aminogruppe beruhan, so die Diasotierbarkuit, die Kondensationsfühigkeit mit Aldehyden, mit β-naphtochinonsulfoszurem Natzium, nicht mehr zeigen.

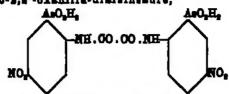
Durch Kochen mit etarken Alkalien, konsentzierter Salazaure, 80 jeiger Schwefelsture werden die acylierten Sturen leicht entacyliert, wobel die Amino-aryl-arsinsturen surtakgebildet werden und die für diese aharakteristischen Besktionen wieder in die Brecheinung testen.

Disjonigen soylistien Amino-sryl-amineturen, die Seitenkeiten aufweisen, stellen ein wichtiges Ausgangematerial dar für die Bereitung eerboxylistier Amino-aryl-arsinskuren, in welche sie durch Oxydation und nachfolgende Entacylisting übergeführt werden können.

Der Binteilt des Skaperestes in die Aminogruppe bewirkt eine er-

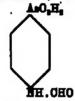
hebliche Aenderung der biologischen Eigenschaften; je nach der Natur des Säureradikals kann die Toxisität vermindert oder erhöht werden.

Acylderivate der ortho-Aminophenylarsinakure. 5.5'-Dinitro-8,8'-oxanilid-diarsinakure,



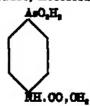
3-Riiro-3-amino-phenylaminanre (104 g) wird mit Oznlature (200 g) unter Nussia von <sup>13</sup>/<sub>1</sub> n-Ratronlangs (40 com) variabnohom. Die Schmelne wird mit Wasser varrieben und gerührt, die mildig-weiße Suspension von gröberen Anteilen (unverlandete Riiroglia-aminature) abgegenen, abgemogt und der Rüschstand mit heißem Wasser ausgewassban [Benda, B. 44, 8306]. Durch Reduktion der Riirograppen mittals Eisen und Endgelane en Antinograppen, Dianotierung der latzieren und Erstin des Dianorutus durch Wässemieff gelangt men von diesem Produkt sur 2,8'-Oxanilid-diansinsture, die dabet sankohet als sandiges, hrämisches Kristallpulver erhalten wird. Eine Beinigung wird in heißer Ratriumaestatiösung gelöst und fraktienist mit Salvigum gefüllt. Men erhält silbengefunsende Blätischen, die durch Verseifen in orthe-Amisophunyl-antinature übergeführt wurden hönnen [Benda, B. 44, 2007].

Acyldorivate der para-Amino-aryl-arsinsauren.
4-Formyl-aminophenylarsinsaure, Formylarsanilsaure,



48 g bei 140° getroeinseins araunilestures Rainium wurden mit 150 com Antideonstare et. 3 Standan unter Bückfuß gekocht, daranf der größte Teil der Frünigkeit schemilitet. Den Rückstund behandelt man mit Wasser, webei er in einen Broifeink Rüdelsben der Formylamanilesture übergeht. Diese stad leicht läulich in Methylalinhal und beitem Wasser, unläulich in Asther. Die Formylamanilesture unterscheidet sieh von den underen Gliedern der Raihe durch ihre geringe Festigkeits sie wird sehen darah kulte, währige Salmsture in kurser Seit weitgebend verseift (D.R.P. 101848, O. 60, I. 780).

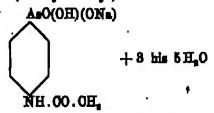
4-Asstamino-phonylarsinskure, Asstaragnilskure,



Uebergießt man krieinlikiertes aranilaners Hatrium mit reichlich Reignfurei unhydrid, so erhitzt eich die Masse stark, siedes auf, wobel für einen Mouart alles in Lösung geht, und gesteht dann zu einem Brei. Missut man diesen mit Wasser und finlature auf, so bleibt Acotarsanilanure in fint quantitativer Ausbeste ungelöst. Sie wird auch erhalten derch Kochen von wisserfreiem aranilanuren Hatrium mit Hosselg, durch Behandeln von Amazilature in Pyridin mit Acetylehlorid, durch Einwirkung von Kasigatureanhydrid auf Aranilature unter Zonain einer Spur konsantriartur Behwafelsture, durch Verrühren einer währigen Lösung von Hatriumaranilat mit Hatgatureanhydrid. Furner in direktur Synthese durch Einwirkung von Hatriumaranit auf diasotiertes Mosonostyl-p-phenylendiamin unter Haufralisteren mit Hatroniange [D.R.P. 250 284, C. 12, II, 889].

Die Acctaruntisture bildet gilanende, welfe Biltichen, die in Alkalien leicht bielich eine. In konsentrierter fielmikure ist die noch löslich, wird aber aus dieuw Lönung dereb Wasser gestillt. Durch Kochen mit Alkalien oder Staren kann sie leicht zu Arsenlieiture verzeift werden; die licht eich ohne Veränderung über 200° erbitnes [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 2296; D.R.P. 191548, C. 08, J. 780].

4-Acetamino-phenylarsinsaures Natrium, Acetarsanilat, "Arsacetin" (Acetylatoxyl)



entateht durch Eintragen von Acetarennilskure in warms kommutalerta Hatronlauge bis sur Neutralisation. Beim Erkalten kristellisiert en in feinen, weißen, Enferst leichten Nädelchen, die in Wasser und Mathylalkohol leicht, in Asthylalkohol sehr wenig löslich sind. Das aus rein wäßriger Lösung ausgeschiedene Sals enthält luftirocken 5 Mol. Wasser, das aus wäßriger Lösung mit Alkohol gefällte Produkt hat weniger Wasser, z. B. 4H<sub>2</sub>O [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 8297].

Das acetavanilature Natrium ist für viele Tierspezies 3-10 mal weniger giftig als die nicht acetylierte Verbindung ), anderseits ist sein Heilwert dem des Arsanilats gleichwertig. Da man nun von der acetylierten Verbindung infolge der geringeren Toxisijät weit größere Dosen versbreichen kann, so erzielt man mit ihr weit bessere Heilresultate als mit dem Arsanilat selbst [Bhrlich, B. 48, 24-25]. Auf diese Fertstal-

<sup>7)</sup> Bei Pfurd und Mannehweinenen erweist sich das soeienmellennen Heirium gegunüber dem armeilennen Heirium als nicht entgiftet, wahrenteinlich well der Organismis dieser Tiere die Assistanteinlichere maße oder minder vollständig in Armeilstere und Tanigetere spaliet [Harlich, Barl, klin. Woebetschr. 44 (1907), E. 200; vgl. auch D.R.P. 204 064 in Friedländere Fortschriften der Teerfurbenfahrlicht, Bd. 9, fl. 10061.

Bauchales, Brailing die einstelnten Austrophischeiere

lungen hin wurde die Substans in die Humanmedisin eingeführt und im Jahre 1908 durch die Höchster Farbwerke unter dem Namen "Arsacetin" als ein verbessertes Atoxyl in den Handel gebracht") zur Behandlung von Trypenosomiasis und Syphilis. Vor dem Atoxyl besaß es such noch den weiteren Vorung, daß seine wäßrigen Lösungen beständig sind und durch Kochen sterilisiert werden können; sie vertragen sogar einstündiges Erhitzen im Autoklaven auf 180°. Die Hrwartungen, die sich an das Arsacetin knüpften, haben sich jedoch nicht erfüllt. He ist bei Verwendung grüßerer Dosen, wie sie zur energischen Bekümpfung der schweren perasitären Krankheiten erforderlich sind, ebenfalle, wie das Atoxyl selbst, nicht frei von geführlichen Nobenwirkungen, insbesondere auf den Sehnerv.

Nach Untersuchungen von Blumenthal und Jacoby wird das Arescetin im Organismus nicht verseift [O. 09, I, 1177]. Ueber Bestimmung des Arsens im Arescetin vgl. Rupp, Lehmann, O. 11, I, 1062; Bohrisch, Kürschner, O. 15, I, 442.

Acetaranilsauras Quecksilbers Blumenthal, C. 09, I, 782,
Arsacetin-Chinin-acetaranilsaures Chinin: Goldmann, C. 10, I, 1165.
Acetakloraranilsaure, C.H.O. NH. C.H.(CI)AsO.H., anistakt durch Einwirkung von Calor eter unterchloriger Sinre auf Acetaranilsaure (Bertheim, B. 42, 531—532). Vgl., Monechloraranilsaure".

#### Hemologe der Acetarsanilskure.

· 4-Aectamino-3-methylphenyl-areinsfare, AsO,E., C.H./OH.)NH.000H...

Daniellung analog derjenigen der Acetarandluture durch Behandaln des 4-annino8-methylphenyl-anineturen Hatriuse mit Resignarenahydrid und Aufsehmen des
Beschildungswinsches mit Wasser und Salmiure. Die Verbindung kristallisiert aus
Wasser in sprüden Radaln und Stellen; bekent sieh von es. 200° an und sacuseist
sieh bei 200° unter Aufsehlumen [Ben da, Kahn, B. 41, 1677; O. und B. Ad ler,
B. 41, 263; Engl. P. 655]. Liefert durch Elizieren leicht 4-Acetamino-5-nitro8-methylphenylarsinskure.

die durch Erkinen mit Allestinge in 4-Oxy-5-nitro-8-methylphenyl-arainafters (Hitrohrend-aminature) übergeht [Bends, B. 44, 2450].

4-Asstanino-8-methylphenyl-areinsaures Hatrium,

C.H.O.RH.C.H.(CH.)AsO.HRs.
hristallinieri suse 50% degree Alkohol mit i Mol. Kristallwasper, sus rein wißrigen

<sup>7</sup> Val. Zernik, C. 08, I, 1186.

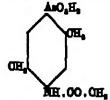
Liung mis 7H,0 [Pyman, Reynolds, Soc. 28, 1181]. Das finks fulnt in der englischen, biologisch-medizinischen Literatur den Kamen "Orsudan".

4-Acetamino-2-methylphenyl-arsinshure.

ANO,H. O.H. (OH.)NH. OCOH.

Zur Darstallung erwirmt man 4-Amino-2-methylphenylarstature (50 g) mit Besigniureschydrid (100 com) und ein warig (2,5 cum) kunsmirierier Behwefshiture auf dem Wasserbade his aur Lösung und gießt hierauf in ein Gemisch am Eis und währiger Salantura. Mach 18stindigem Staken wird das abgeschiedene Produkt abgesangt, gewaschen und getroeknet. Die Sture kristelliefert aus Wasser, worin sie leichter löslich ist als die istenere 8-Mathylverbindung, in derben, sehr regelmäßigen Prissen. Fürbt sich von 940° ab dunkal, ist aber bei 850° noch nicht völlig nerseist [Benda, Kahn, B. 41, 1677].

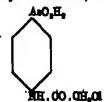
4-Acetamino-9,5-dimethylphenyl-arcinebure,



Darstellung sanlog derjenigen der Assistentileitere aus 4-amino-2,5-dimethylphenyl-arabsauren Saizinm (S) g) und Endgelinreanhydrid (100 com). Derbe Prismen und Stalen aus Wasser. Beim Erhitesa triit von 940° ab Beinnung ein, um 978° tefalge Senseisung unter Aufschäumen [Bonds, Kahn, B. 41, 1677].

Weitere Asylderivate der p-Aminophenylarsinsture,

4-Ohloraceiylamino-phenylarsinehure, m-Ohloraceiarsanilshure,



Armeilsture (21 g) wird mit Oklorssetylchlerid (22,5 g) gielchmäßig 'durchteinkt und angewärmt, his unter Anthieden alles in Lösung guht. Hun kühlt man seimell ab und verrihrt mit Wasser. Das abgeschiedens Produkt wird ser Beinigung ans Sodalösung mit übersehlesiger Selesture ungefallt [D.R.P. 191848, C. 08, I, 780].

4-n-Butyrylämino-phenylarsineäsre, AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, MHOOO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Aranileäare (21 g) wird in wasserfreien Pyridin (200 cm) gelöst med unter Eikkung mit Meimalbutyrylchlorid (21 g) veinstat. Mach etwa 10stindigum Staken fills men mit Achter und esriegt den Achterniedenstählig durch Schtitteln mit Wasser und verdinnter Salastare, webei die Butyryl-aranileäture sich amenbeldet. Bie extends anch durch Erkitsen von wasserfreien Hairlumannstallat mit Buttenstureunhydrik und Serlegun mit Wasser [D.B.P., 191, 548, O. QC, I, 780].

Osrbo-Bihoxy-eminophenylarsinehuro, Drethan der Arsanilature,

A=O,H2, O,H4, MH00000,H2

entstellt durch Enything von Chlorkohlesskimskinjester auf Amazileture bei Gegen-

wart von Natroalange. He bildet Madeln, die bei 880-840° schmehen. Durch Ribderen Hehrt en S-Mitro-4-carboathoxy-aminophenylarsinsaure,

AsO,H.,C,H.(RO,)MH.COOC,H.,

gelbliche Madeln, wurig Malich in Wasser. Diese Miroverbindung geht unter Abspaltung des Kohlendurerenies leicht in Mitroarannilature über [D.R.P. 292 879, C. 11, I, 1091]. 4-Oxalyl-aminophenyl-arsinature, Oxanil-arsinature

+ 1H<sub>2</sub>O.

Eur Darsiallung verschmilst man Arsanisiure oder deren Matriumals, sei es das wanserfreis oder das kristallwasserhaltige, mit überschüntiger kristalliderter Oxalskura. Die Schmelse wird mit Wasser aufgenommen, gut durchgerührt und mit Salsskura verscht; hierauf augt man die abgrechiedene robe Oxanilaratnehme ab. Ret sie in Matrialange und fällt mit überschüntiger Salsskure wieder aus. Diesen Produkt ist praktigen rein; aus 20° ihr Molakil Kristallwasser verlieren, im übrigen abeur sich bis 200° nicht verladern. Die Stare ist Relich in helfem Wasser und in Mothylalkohol, waniger in Alkohol und Missenig, nicht löslich in Accton, Acther, Bennol, währigen Mineralahmen. Thre Alkalisalse eind in Wasser leicht Relich (Bertheim, B. 44, 2004) D.R.P. 206 057, O. 00, I, 968; D.R.P. 221 960, G. 11, I, 967]. Durch Mitriuwa der Oxanilaratnehmen mit Salpeterschwefeleinen entsteht S-Ritrouxanilarature (See farblose, kurze Primen) und aus dieser durch Abspaltung des Oxalekmerunten die technisch wichtige Mitrouxennilakure (a. d.) [Bertheim, Bd. 44, 2005) D.R.P. 221 969, C. 11, I. 937].

4-Malonyl-aminophenylarsinskure.

Man erhitzt Amanilaines mit Majomänreäthylester unter Bückfinß, bis die Säure in Löung gegangen ist. Hierarf wird mit Aether fraktioniert gefällt. Miss Konstitutionsfurmel findet sich für des Produkt zieht saguguben [D.B.P. 191548, O. 06, I, 780].

4-Benzolaulfonyl-aminophenylarsinsaure.

Bearoleulfonyl-arranilature.

A.O.H.

H.O. O.H.

kann am Aramilainre und Bensolsulfochlorid nach Schötten-Baumann bereitst werden, wobei man aber statt Natronlange sweekmäßig Soda anwendes). Das Natriumsalz der Bensolsulfonylarsanilsaure, auch "Hectin(e)" genannt, ist speciall von fransösischen Araten als Breats für Atoxyl gegen Syphilis angewands worden. He kann aber

<sup>7</sup> Are, d. Vert

nicht als eine Verbesserung des Atoxyls angesprochen werden, da es wie dieses schädliche Nebenwirkungen, s. B. Taubheit, nach sich ziehen kunn. — Hierher gahürt auch das "Hectargyre", das eine Kombination von Hactin mit Quecksilber (benzolsulfonyl-arsandlasures Quecksilber?) sein soll [O. 09, II, 1584]. Ueber Arsanausscheidung nach Behandlung mit Hectin vgl. Blumenthal, Navassart, C. 11, II, 296; Bongrand, C. 12, I, 274.

4-p-Toluolsulfonyl-aminophenylarsinsaure, AsO,H,.OH,. (MH.SO,.O,H,.OH,).

Darstallung ans Amendishure und p-Talmalsulfoshlorid mach der Schotten-Baumannschen Rosktion; sehr sehwer Ralich in Wasser, laleis Reich in Alkalien [Little, Onban, Morgan, Soc. 98, 1486].

4-Beasoylamino-phonylarsinsture,

A.O.H., O.H., (HH. OO . O.H.).

Ans Avenilsture und Bessoylchlorid nach Schotten-Baumann; das sos der alkalischen Lösung durch Salmkure gefällte Produkt wird durch Auskooben mit Alkohol von Bensoesture befreit [D.R.P. 191548; C. 08, I, 780].

4.Phialylamino-phonylarsineauro,

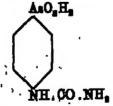
A=O.H., O.H., (NH. 00, O.H., 000H).

Ans Amanilature and Phiniplehlorid bei Gegenwart von Natzoniauge. Es rengiort nur die eine . CO . Cl-Gruppe mit der Arstelleiture, während die andere ant Garbonylgruppe hydrolysisch wird [D.R.P. 191848; C. 66, I, 780].

## () Harnstoffabkömmlinge der 4-Aminoaryl-arsinsäuren.

Die Arsanisaure und ihre Homologen lassen sich nach den bekunnten Methoden in Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Derivate überführen. Diese sind meist gut kristellisierende Körper, leicht löslich in alkalischen Medien, aber sich wer löslich in verdünnten Mineralakuren, eine Rigenschaft, die ihre Tremung von den stärker besieben Audnosrylarsinskuren gestattet und die hier besonders wichtig ist, well die Bildung der Harnstoffe aus den Aminoskuren meist nicht quantitativ verläuft.

4-Carbamino-phonyl-arcineture.



Zu einer Lösung von arsanileaurem Natrium (1 Mol.) in Wasselgibt men Kaliumeyanat in starkem Unberschuß (8 Mol.) und fügt nach damen Auflösung Biscorig (4 Mol.) himm. Man läßt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und übermittigt dam mit Sakulare. Die — nötigenfalls mittals Impfen — abgeschiedene Carbaminophenylaminature wird nach mehratindigem Stehen abgesangt, ausgewaschen und getrocknet [D.R.P. 218155, C. 09, II, 1025].

Gaza analog verläuft die Darsiellung der

4-Carbamino-S-mothylphenyl-arsinsEure,

AND, H. CO. HILLION, H.OO. RH.

am 4-Amino-S-methylphenylszeinskurs [los. cit.].

4-Thiocarbamino-phenylarsinsaure, AsO,H., O,H., (MH.OS.MH.).

Su währiger Rhodan-wassentoffelure, dargestellt durch Versetata einer Rhodankaltumiäsung mit der berechneten Menge Selecture, fügt man so lange Arandisture, als diese sich auflöst. Nun wird auf dem Wasserbade auf Trockne gedampft und der Räcknissel in gieleher Weise noch 9 Stunden weiter erhitet. Rach dem Rekulten sernelbt man mit Wasser, sicht mit Hatronlange aus und fällt das Produkt durch Einglesen des allralischen Aussages in überschänige, währige finissiure [loc. olk].

4-Methylearbamine-phenylarsinsture, AsO<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. (NH. CO. NHOH<sub>2</sub>).

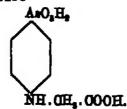
Man lagart Mathyliansysnes, CH<sub>2</sub>NCO, an Armediature an, indem man sine willeign Library des Mateismeshes in der Kilis mit dem Reaguns vensist und 18 Standes siehen Mit. Auf Zumin von überschüssiger Salmiure schridet sieh des Harnstuffderivet ab, wilhtend unverfinderie Armeniature in Library biellet [loc. cit.].

4-Phenylearbamino-phenylareinskure, AsO<sub>2</sub>H<sub>1</sub>, O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>(HH.OO.RHO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Mae wikrige Lönng von amanilanurum Nairium bleibt mit Phenylisooyanat unter bladigen Behtiteln 19 Standen bei ziederer Tumperniur stehen. Hierarf wird mit Asther extraktori, vom Ungelösten abfiltriert und der Asther abgehoben. Durch Uebenättigen der wäßrigen Schicht mit Salminre füllt des Produkt am. Weitere Monges werden erheiten durch Anstieben des Ungelösten mit verdünnter warmer Sodalösung, Filtrieren und Anstieben [loc. cit.].

Symm. Diphenylharnatoff-p,p'-diarainature, AsO<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.QH<sub>2</sub>-RH.OO.RH-QH<sub>2</sub>AsO<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

Man behandelt eine währige Lösung von arusailsaurem Neirium unter guter Kählung und energischem Rühren mit einer 20°/sigen Lösung von Phospin in Toluol. Der entstandene diehn Brei wird abgesungt und mit Wasser und Allmhol nungewanden. Zur Treuwung von beigeneingter Amendiellure 18st man in Soda und fällts mit überschitzeiger Salasture [D.R.P. 191548, C. 68, I. 780].

Amino-aryl-arsin-w-essigsEuren, Arylglycin-arsinsEuren.
 p-PhenylglycinarsinsEure



Diese Verbindung kann auf zwei Wegen erhalten werden [D.R.P. 204 664, O. 09, I, 284].

1. Man erwirms Areanisture (7 Teils) mit Cyannatrium (2 Teils); Formaldehyd (2,2 Teils des 40 pigen Präperates) und Wasser (85 Teils) ein bis swel Stunden im geschlossenen Gefiß im Wasserbade. Nach dem Erkalten verseint man vorsichtig mit verdünnter Salzeinen es scheiden sich Kriställshen ab, die das Nitril der Phenylglycinarsinskure, die e-Cyanmethyl-aminophenyl-arsinskure,

dantellen. Dieses Nitril ist sowohl in wifiriger Salasiure als such in Alkalian löslich. Durch Kochen mit Natronlange wird es su Phonylglycin-arsinskure verseift.

2. Man kocht eine währige Lösung von arsenilseurem Natzium mit überschüssiger (2 Mol.) Chlorenigsäure mehrere Stunden unter Rückfinß und überschüsigt hierauf zweckmäßig mit Salmäure. Beim Stehen kristallisiert dann die Phonylglyeinarsinsäure aus, während unveränderte Arsenilsäure in Lösung bielbt.

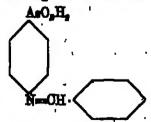
Die Phenylglycinarsinskure ist sehwer löslich in kultem, leicht löslich in heißem Wasser, sowie in alkalischen Medien. In starker Selzskure ist sie leicht, in verdünnter schwer löslich. Sie stellt das Ansgangunaterial der für die Bereitung des hiologisch sehr interessenten Areeno-phenylglycins (a. d.), in welches sie durch energische Reduktion übergeht.

o-Tolylglycin-p-arsinshure,

AsO,H<sub>4</sub>,C,H<sub>4</sub>(CH<sub>4</sub>)HH.CH<sub>4</sub>,COOH,
existeht analog Hildungresis 2 der Phenylglycin-arshalare durch Umasisung von
4-Amino-8-mathylphonyl-arsinshure mit Chlorenigskure. Das Produkt
ist Reifeh in Alkalian, heifem Wesser, Alkahol, selver löglich in Saleskure und
schunist unter Zemeisung bei en. 220° [D.B.P. 212205, C. 09, H. 488].

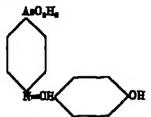
## 4) Azomethinverbindungen der p-Amino-phenylarsinsaure.

Arendisture (und ihre Homologen) kondensieren sich leicht mit Aldehyden, insbesondere denjenigen der aromatischen Reihe, zu Azomethinverbindungen der allgemeinen Formel:



Man arbeitet in der Weise, daß men die Komponenten susammenschmilst oder aber in währiger oder währig-alkoholischer Lösung aufeinanderwirken 1864, eventuell bei Gegenwart von Kondensationsmitteln. Wird als ein solches Mineraleiture verwandt, so entstahen häufig statt der freien Asomethinverbindungen deren mineralesure Salze [D.R.P. 198543, C. 06, I, 999].

p.Oxybensyliden-areanileEure,

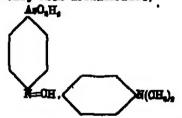


Molakulare Mangen der Kompenanten werden bei 140—150° zwarumengeschnolsen. Die erkaltete Schmelte kocht men zeit Allenhol aus und erhält des Kondenstitumprodukt als gulbes, in Asther unlösliches, in Wasser und Alkohol schwerlösliches Kristalipulver. In koshenden Wasser löst sich der Körper auf unter Serfall in die Komponenten, beim Erkelten der Flünigkreit findet Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte statt, so daß des Kondenstitonsprodukte sich wieder absoheidet. Mit Mineralekuren bildet die Verbindung Balue, z. B. des unbenauer Sala,

ALO, H., O.H. H = OH. O.H., ROL

Diese Salze werden direkt erielien, wenn man Amerikanre und p-Oxybeosaldehyd in komstrieferter, währig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart der ontsprechenden Starre kondensiert. Sie sind ebenfalle gulb gefärbt und in Wasser leichterlöulich als die freie Anomethisverbindung, Infolge Anomethist des Amerikanrereites
sind alle diese Körper in Sode, leicht löulich; durch konsentrierte Alkulien werden
sie hydrolytisch gespalten [loc. eth.].

p-Dimethylamino-bensyliden-areanilabure,



Diese Substanz seigt Entlishe Verhiltstiese wie die p-Oxybensylidenverbindung und wird in analoger Weise erhalten durch Verschmehren von p-Dimethylamite-bensuldehyd mit Amendature oder durch Sessenmanbringen der Komponenten in wäßelg-srineralenner (um besten missaurer) Lüsung. Die freie Anomethisverbindung sowie fine Selze stad orangezet gefürbt [loc. cit.].

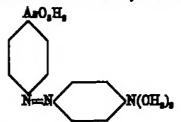
Diexybensyliden-areaulisture.

enteinkt durch Kondenention von Resoreyleidsbyd mit Arsanileiture in demelben Weise wie die vorbeschriebenen Asomethinverbindungen und bildet ein lebhaft gelbes, kristallinisches Pulver [loc. cit.].

## t) Azofarbstoffe aus p-Amino-aryl-arsinsauren.

Auf die glatte und leichte Diezotierberkeit der Arsenilature und ihrer Homologen ist bereits mehrfach hingewissen worden. Die in tiblicher Welee erhaltenen Diazo-aryl-arsinakuren sind zu Kupplungsresktionen sehr gesignet, und swar lassen sich zur Azoferbstoffbildung die mannigfaltigsten Komponenten, aromatische Besen, Phenole, thre verschiedenen Substitutionsprodukte und furner auch solche Verbindungen heransishen, die, wie Aceteerigester und Dihydroresorein, sog, seure Methylangruppen enthalten. Je nach der Art der Komponente vollzisht sich die Kupplung in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung. Die gebildeten Farbetoffe fallen entweder direkt aus oder als kinnen durch Ansknern gefällt werden, sum Teil endlich werden nie durch Ausmilsen isoliert. Manche dieser Azofarbetoffe sind in sterken Stittren löslich, alle aber, auch diejenigen, die mit rein basischen Komponenten (wie s. B. β-Naphtylamin) hergestellt sind, lösen sich infolge der Anwesenheit des Arsenskurerestes in Alkalien klar auf, sie bilden wasserlösliche Alkalisalen, die auch in fester Form isoliert werden kinnen [Hhrlich, Bertheim, B. 40, 8294; D.R.P. 205449, C. 09, I, 600].

Benzolarsineaure-azo-Dimethylanilin,

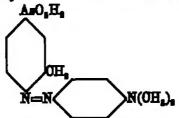


Aramilature wird diazotieri und in salassurer Lösung mit Dimethylanilin gekuppali. Nach mehreren Stunden fullt man den Farbstoff durch Zugabe von überschünzigem Natriumscotti. Zur Reinigung verwandelt man ihn in sein Mononstriumsels (s. d.) und regeneriert ihn daraus durch Sture. Er bildet ein rotes Pulver, unlüslich in Wasser und den gewöhn-Heben Lösunguntiteln, leicht löslich in Alkalien und Mineralsturen.

Des Mononstriums als,  $O_{14}H_{14}N_{3}AsO_{3}HNs+5\% H_{5}O$ , ist in kaliem Wasser wenig Ralich und kristallisiert aus heißem Wasser in roten Tafaln.

Das Dinatriumsals, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>AsO<sub>5</sub>Ns<sub>5</sub> + 6H<sub>5</sub>O, enistaht assodem Mononstriumsals durch Lösen in 1 Mol Natron und Füllen der stark konzentzierten Lösung mit Alkohol. Rotes Pulver, Idalich in 8 Tellen kulten Wassers [Barrowoliff, Pyman, Remfry, Soc. 93, 1898].

## 8-Methylphenylarsinsaure-aso-Dimethylanilin,



Diesotierte 4-Amino-8-methylphenyl-arsinsture wird mit Dimsthylanilin sauer gekuppelt. Nach einstündigem Stehen wird der Ferbeioff durch Neutralisieren mit Soda abgesohieden; die Reinigung erfolgt über des Mononatriumsals.

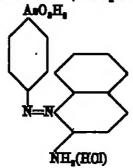
Mononatriumsals, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>R<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>HNa+5H<sub>2</sub>O, enisisht durch Auflüsen dur rohm Farbetoffskure in Hakronlange und Fällen durch Einleiten von Kohlenskure. Robm, kristellinischen Pulver, mäßig leicht lütlich in heißen, wenig lästlich in haltem Wasset.

Dinatriumenis, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>H<sub>28</sub>+4 H<sub>2</sub>O, are der konsenizierten, wäßrigen Löung mit Allenhel gefällt, bildet ein rotes Pulver, löslich in 8 Tellen kalten Wassens [Sec. 98, 1890].

Bensolersinsture-sso-m-Tolaylandiamin,

Dieser Fariniest enistialt als dunkniroter Riedemblag, wenn man dissociarie Amazileiara mit m-Tolaylendiamia in sahwach salmaurer Lösing kappati. Ser Reinigung wird er in Reiningung gelöst und mit Salmiure wieder sangefülls [D.R.P. 205 448, C. 06, I, 600]. Disselbe Substans wird erhälten, wenn man 4-Ritrosoph enylarvinature (s. d.) mach der Roukika von Baus berger [B. 28, 1218] mit Hydroxylamia som Antidianot kondensiert und letnieres mit m-Tolaylendiamia kuppelt [Karrer, B. 45, 2360 £].

Bensolersinsture-aso-6-Naphtylamin,



Dissotierte Arsentlature wird in salamurer Lösung mit β-Naphtylamin gekuppelt. Der Farbetoff fällt sofort als roter, kristallinischer Riederschlag aus; er ist in Soda mit tiefroter Farbe spielend löstich [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 8297]. Nimmt man die Kupplung bei Gegenwart von Natriumscotst vor, so entsteht die salamurefreie Verbindung. Die Bildung dieses Farbetoffs haben Lockemann und Paucke [C. 08, II, 1542; vgl. auch C. 09, I, 949] benutzt, um im Harn von Patienten, die mit Natriumarsanilat (Atoxyl) behandelt waren, das letztere nachzuweisen und absuscheiden; durch Wägung des Farbetoffniederschlage, besser durch Bestimmung seines Arsengehalten, ließ eich die Methode zu einer quantitativen anagestalien.

Bensolarsinsture-aso-Phenol, AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.N:N.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.OH. Dissolierts Arsanflature wird mit Phenol in natronalkalischer Lösung gekuppelt. Durch Anstnern mit Salssture wird der Farbetoff abgeschieden; die Reinigung erfolgt über das Mononakriumsels. Er bildet dann ein hallrotes Pulver, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien.

Mononatriumente, C<sub>16</sub>H<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>HNa + 2½H<sub>2</sub>O. Intatski darek Anflitsen der roben Farkstoffskure in 2 Mol. Nakronlange und Stittigen mit Kohlenskure. Beim Abhühlen scheidet sich das Sale in gelben Tafska ab, die in kalten Wesser fast unbelieb, in heißem wenig löstich eind.

Dinatriuments, C<sub>18</sub>H<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>Na<sub>3</sub> + 8 H<sub>2</sub>O. Dezetellung and dem Mononatriuments durch Lösen in 1 Mol. Mairon, Koppenizieren und Fällen mit Alkohol; leicht Malich in kalten Wasser (Soc. 98, 1896).

8-Methylphenylarsinsaure-aso-phenol,

A.O.H., O.H. (OH.) H. U.H., OH.

4-Amino-8-methylphanylarshatture wird dissoliert und matrosaltelisch mit Phenol gekuppelt. Durch Etaletten von Kohlessäure in die Lösung füllt das Mononatriuments son, san dam man durch Lösen in helfem Wisser und Austreen mit Bengukure die freie Furbeichfalture als kristallinischen Michenehleg erhält.

Das schon orwähnte Mononatriumenla,  $O_{10}H_{11}OH_{10}AsO_{2}HHa + 2^{1}hH_{2}O$ , ist in halten Wasser worde, in heldem mählig löslich und kristallisiert dazum in Hillitaben.

Das Dinatriumsals, C<sub>D</sub>H<sub>il</sub>ON<sub>a</sub>AsO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> + 4½H<sub>2</sub>O, entsinh aus dem Mononatriumsals durch Lösen in der bereikneten Mesge Heisenlange und Fellen mit Alkohol. Löslich in 8 Tellen kulten Wassen [Bos. 98, 1996].

Bensolersins Suro-ano-S-Waphtol, AsO,H. C.H. MIN.C.H. OH.

Diezotierie Amenilature wird natronalitatiech mit β-Repkiol gelooppelt wird der Furbatoff durch Salasiure abgenehieden. Die Reinigung erfolgt über das Monomeirinnenis.

Mononabriumeals,  $C_{12}H_{11}OR_{2}\Delta sO_{2}HR_{2}+\delta H_{2}O$ . Wird durch Fallon einer Lösung des rohen Farintoffs in 2 Mol Alkuli uds Kohlenslare erhalten; es ist auch in hellem Wasser nur wenig löslich:

Dinatriumsals, O. H. OR AsO. He. + 6 % H.O. dunkalrots Palver, laicht

löckich in Wasser [Soc. 98, 1897].

Weitieres über Ausfarbstoff-nreinsäuren, sowie über mittels Arsanileäure hargeskelte Die und Polyanofarbstoffs niebe D.R.P. 212018, C. 00, II, 487; D.R.P. 212304, C. 00, II, 769; D.R.P. 215228, C. 00, II, 2104; D.R.P. 222008, C. 10; I, 2001.

## 2) Alkylierts p-Amino-aryl-arsinsEuren.

Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, kann man die fortigun Amino-aryl-arzineauren alkylieren. Ein anderer Weg erscheint jedoek, soweit es zich um Glieder der para-Reihe handelt, einfacher. Wie früher gezeigt, lassen eich Alkylamino-aryl-arzinoxyde (a. d.) durch direkte Synthese leicht erhalten, indem man Arzentrichlorid auf alkylierte Arylamine einwirken läßt, z. B.:

 $\begin{array}{c} A_{B}(I)_{g} \\ + A_{B}(I)_{g} \\ \hline N(OH_{g})_{g}, HOI \\ \hline N(OH_{g})_{g}, HOI \\ \end{array}$ 

Die bequemate Darstellungsweise der alkylierten p-Amino-aryl-areinakuren besteht daher in der Oxydation der entsprechenden, leicht augänglichen Arsinoxyde:

$$(OH_1)_2N \cdot O_4H_4\Delta aO + O + H_2O = (OH_2)_2N \cdot O_3H_4\Delta aO_2H_2.$$

Diese Oxydation ist früher in währiger Lösung hzw. Suspension mittels roten Quecksilberoxydes bewerkstelligt worden [Michaelis, A. 330, 295; 825]. Die Ansbeuten waren jedoch bei diesem Verfahren nur geringe. Weit glatter verläuft der Prozeh, wenn man die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge vernimmt [Michaelis, B. 41, 1514; D.R.P. 200065, O. 08, II, 860]. Durch Anstreen der alkalischen Lösung mit Besigeäure kann dann die gehildete Arsinsäure abgeschieden werden; in anderen Füllen, namentiloh wenn die Arsinsäure leicht löslich ist, verseist man mit der sur Bindung des Alkalis geride erforderlichen Menge Salssäure, dampft sur Trockne und entsieht dem Rüchstand das Besktionsprodukt mit einem passenden Lösungsmittel, meist Alkohol.

Die alkylierten Amino-aryl-arsinskuren sind gut kristallisierende Substanzen, die in Alkalien und Mineralekuren, und zwar bereite in verdünnten, leicht Balieh sind.

4-Monomethylamino-phenylareinskure



Darstellung durch Oxydetion des 4-Methylandno-phenylandnoxyde (a.d.) mit Wassertidingsrutyd bei Gegenwart von Maksynlange, See Inclinating maishi man schwach schwauer, dampft zur Trockee, szirchiert mit absolutem Alkobol und füllt mit Potroläther. Schwals Blätzchen, die häufig wie Nadeln ausschen; leicht Ralich in kulten Wasser, Alkohol, kulter verdännter Enignture. Die Sture sanzist sieh bei 190° unter Schwirzung und Anfachtumen (Mrocskowski, Dim., Rostock 1910, S. 80]. Die neutzelizierte währige Lösung glöt mit Silbernitzet einen Riedenchlag des Silbers untes, OH, MH. C.H. AsO. Agg. dasselbe bildet ein welfen, kristellinischen Pulver, Ralich in Ammoniak, sowie in Salpetonitzet, des sich am Liekte duulel fürbt.

4. Dirnothylamino-phenylarsinskure, AsO. H., C.H., M(OH.).

Men exydiers 4-Dimethylamino-phenyl-aminoryd in wifriger Suspension mit rotem Questheilberoyd; am dem eingemeten Filiest krisialisiert die Stars rein aus, aber nur in geringer Menge [Michaelis, A. 200, 206]. Eine welt bessere Ambenis erzielt man durch Behandeln des Arstaczydas mit Wasseniosheperoxyd bei Gegenwart von Alkali; nach vollaogener Czydation wird die Arstacture durch Anstacra mit Resignauro gestilt. He ist nicht einmel nötig, von reinem, isoliertem Anstacra mit Resignauro gestilt. He ist nicht einmel nötig, von reinem, isoliertem Anstacra mit Resignauro gestilt. He ist nicht einmel nötig, von reinem, isoliertem Anstacra mit Anstacratiolierid erhaltene rohe Dimethylaminophenyldishloraren (a. d.) in Reinoulauge, entfernt unveränderten Dimethylaministe durch Ansschützeln mit Petroläther, exydiert die alkulische Fitzeigkeit mit Wasserstoffuperoxyd und füllt mit Entgeture. Endlich entsteht Dimethylaminophenylaministen anch durch Erhitzen von Ansaulisture mit Dimethylamiste [Michaelis, B. 41, 1814—1818] D.B.P. 200 065, C. 68, II, 200].

Die Dirnethylamino-phenylamineture bildet lange sahmale Hittishen, die bladig wie Hadeln sammhen und sich beim Erblissen unter Sahwitzung sametsen, ohne sa sahmelnen. Die Starre ist sehwer Helich in haltem Wasser und in Alkahol, leiskier in den heißem Filmigkeiten, noch leiskier in heißer verdinnier Entgetere, uns der sie besondere gut beristellisiert; sie ist forner leicht Ralich in Alkalien und in Mineralstaren.

Dus Monomairiuments, (OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, N. O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>2</sub>HNs + SH<sub>2</sub>O, kristalisiset and einer Library der Sikure in Wasser und der berschneten Menge Soda in gilknamelen Hillischen [M., loc. cib.].

Waitare Dialkylamine-aryl-artingluren.
Tabella 11.

Mane und Formel	8	Bildengreein	Literaturagaben	
4-Diss ethylaudso- S-laron-phanylauds- skure AsO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Be N(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Mern, bed	Am dem Arehoxyd durch Oxydation mit HgO oder besetr mit H <sub>g</sub> O <sub>g</sub> bei Gegenwart von Albait	Mroeskowski, Dim., Rostock 1810, B. 87	
4-Dissuthylamino- 8-methylphenyl- areinskure AnO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> R(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Zers, bel 178 <sup>9</sup>	Analog	Mishaelis, A. 688, 195; Mrosskowski, Disk, S. 54	

Rame und Formel	8m.	Bildungsweies	Literaturangsben
4-Dimsthylumino- 3-methyl-?-citro- phenylarsinsilure (OH_),N.O.H.(OH_)(NO <sub>2</sub> ). [AsO <sub>2</sub> H.	Zern. bei 208°	Durch Erhimen von 4-Dimethyl amino- 8-methyl-phenylarein- skaro mit HNO <sub>2</sub> (D 1, 2) and 180° im Rohr	Mrocekowski, Dim., S. 55
4-Dimethylamino-9-methyl- phenylaminalare AsO <sub>2</sub> H <sub>e</sub> OH <sub>e</sub> R(OH <sub>e</sub> ),	Zers. bel 295°	Aus dem Andscayd durch Oxydakion mit H <sub>e</sub> O <sub>2</sub> bei Gegenwart von Alkali	Monda, S. 48
4-Dimethylamino-9-methyl-?- nino-phenylamineture (OH_)_N.O.H.(OH_)(NO <sub>2</sub> ). (AsO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Verpuiis	Ans der 4-Dimethyl- meine 2-methyl-planyl- archasture durch Re- ktisen mit HNO, (D 1, 2) im Bohr auf 180°	Ibadi, S. 49
4-Dimethylamino-2,5-dimethyl- phanylaminane  AsO,Ha  OH,  R(OH,)	Zers. bei 216°	Ans dam Anthonyd durch Onydation aris H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bed Gegenwert von Alkali	Ebenda, S. 60
2-Dimethylamino-anghtyl-R- archesture (OH <sub>a</sub> ) <sub>2</sub> H , O <sub>10</sub> H <sub>a</sub> , AaO <sub>2</sub> H <sub>a</sub>	Zees, bel 800°	Analog	Ebends, S. 67
4-Directly laurino-maphtyl- arcineture AnO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> R(OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Nors. bel 199 <sup>6</sup>	Analog	Mounda, St. 64

## A) Oxy-aryl-arginskuren (Phenol-arsinskuren).

Wie die Amino-aryl-arsinelluren, so können auch gewisse Oxy-aryl-arsinelluren durch die direkte Synthese der Arsenierung erhalten werden: man erhitzt das entsprechende Phenol mit Arsenellure, je nach Umständen auf 140—170° und isoliert aus der Schmelze die gehildete Arsinellure in gesigneter Weise [D.R.P. 205 616, O. 09, I, 807]. Der Arsenellurerest tritt in die pars-Stellung zur Hydroxylgruppe: as folgt dies unter anderem daraus, daß die durch Arsenierung von Phenol gebildete Phenoleusinellure identisch ist mit derjenigen, die man aus der pers-Aminophenylarsinellure in gleich zu besprechender Weise grhält.

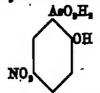
Hänfiger als durch Arsenierung stellt man die Oxy-aryl-arsinsturen aus den entsprechenden Amino-aryl-arsinsturen dar. Wie mehrfach erwähnt, kassen diese sich glott diasotieren; es gelingt nun in vielen Fällen<sup>1</sup>), die Diaso-aryl-arsinsäuren durch "Verkochen" in wäßriger, sals- oder schwefelsaurer Lösung in Phenol-arsinsäuren übersuführen. Diese kristellisieren beim Erkalten der — nötigenfalle eingeengten — Flüssigkeit aus; andernfalls isoliert man sie in Form gesigneter Salse oder darart, daß man die (salsmare) Lösung zur Trockne bringt und die Arsineäure mit einem Lösungsmittel extrahiert. — In gewissen Füllen ist auch die Amino-gruppe der Amino-aryl-arsinsäuren leicht beweglich, s. B. wenn Nitrogruppen zu ihr in ortho- (oder perc-)Stellung stehen; derartige Amino-arsinsäuren gehen durch bloßes Erwärmen mit Alkalilange in die entsprechenden Oxysäuren über, webei die Ansidogruppe in Form von Ammoniak abgespelten wird:

$$(NH_a)(NO_a)O_aH_a \cdot A_aO_aH_a + H_aO = (OH)(NO_a) \cdot O_aH_aA_aO_aH_a + NH_a$$
.

Haddich ist es bekannt, daß die Phenolither in ihrem Verhalten den Kohlenwamerstoffen nahestahen. Daher können Arsinskuren der Phenolither nach den gleichen Methoden erhalten werden, wie die Arsinskuren mit Kohlenwamenstoffrest (s. d.). Men geht also vom tertikren Arsin aus und verwandelt es in das primkre Chiorarsin, sus welchem dann durch geeignete Oxydation die Arsinskure entsteht;

Ortho-Rethe ( $\Delta = 0$ ,  $H_0 : OH = 1 : 2$ ).

2-Oxy-5-nitro-phenyl-arsinsture,



Man erwirmi 2-Amino-5-nitro-phenyl-arsinalure (s. d.) mit starker Kalilange auf 90—95°, wobel Ammoniak entwickelt wird. Die Operation gilt als beendigt, wenn Diazotierungs- und Kupplungsvermögen der Filmsigkeit verschwunden sind. Durch passende Neutralization mit Sals-

<sup>7)</sup> Habe in allen j vel, das Verbalten der halogenierten p-Anthe-phanyl-amitellaren.

sture läßt sich das Reaktionsprodukt als Monokaliumeals, oder aber, durch Zugabe von mehr Salssäure, als freie Säure isolieren, die sich aus Wasser in dismantgiäusenden, hall bernsteingelben, derben Kristallen ansscheidet). Diese sind schwer löslich in kaltem, siemlich löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Holsgeist, unlöslich in Aether. In alkalischen Mitteln lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe. Sm. 247—248° unter Zersetzung. Wird die Verbindung durchgreifend reduziert, s. B. mit Natriumhydrosulfit, so entsteht, unter gleichzeitigem Uebergung des Arseneäurerestes in die Arsene- und der Nitrogruppe in die Aminogruppe, 2,2'-Dioxy-5,5'-diamino-arsenobensol (s. d.), dessen Dichlorhydrat isomer ist mit dem Hellmittel Salvarsan (Benda, B. 44, 8295—8297).

Monokaliumeniu, (MO<sub>2</sub>(OH), O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>HK+ H<sub>2</sub>O. Bildung siehe obes. Kristallisieri ans wildrigen Alkokal in kaum gefärbten Madeln oder Biltisbon, die sich in Wesser leieht läsen.

Dikaliumsala, (NO<sub>2</sub>(OH)C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>K<sub>2</sub>. Man litt das Monomatriumsals in dor erforderlishen Mange Kalikange und fillt mit Alkohol; gelbe, verfilzte Nadeln [los. cit.]. 2-Oxy-3,5-dinitro-phenyl-arsinsaure, OH.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(HO<sub>2</sub>).AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Eur Danstellung nitriert man 2-Oxy-5-nitro-phenylaminature mit Salpetarmirefeldure bei niederer Tumperatur und gießt dann auf Ein. Die mach Engenem
Stalem ausgeschiedene Dinitroplare wird aus boldem Wasser undristellisiert und
schudbt dann bei 257°. Ihre Löung is Lauge ist noch weit intensiver (bis orunge)
gufürbt, als die der Mononitre-Vertindung; "sie unterscheidet eich von der leisteren
anferden in obsunktaristischer Weise dadurch, daß sie durch Eossia von wenig
Hydroudfit sieh unslahet itefrot fürbt (Hildung der Mitro-amino-oxyverbindung 7)
und erst bei Zossia von Sberechtungum Hydroudfit beim Erwiemen heller wird,
während die Mononitro-Verbindung fast sofort entfürbt wird und die erwähnte Farbrechtien nicht gibt" [Benda, B. 44, 2206]. (Vgl. das analoge Verbalten der inomeren
4-Oxy-8,5-dinitro-phenylarsinskure im Vergieich zur 4-Oxy-8-nitrophenylarsinskure).

Pore-Reike (AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: OH = 1:4).

4-Oxyphenyl-arsineaure, Phenol-p-arsinsaure,



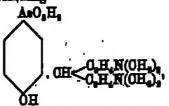
Die Arsenierung des Phonois verläuft derert, dest men molekulare Mengen von Phonoi und Arsensaure mehrere Stunden unter Rühren und Rückfuß auf 150° erhibet. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf

<sup>7)</sup> Die Verbindung entstaht auch durch Biswirkung von Nateiumaments auf diesettertes Ritro-aminophiesel (HH, 10H : RO<sub>2</sub> == 1 : 2 : 5) [D.B.P. 250 254, C. 15, H, 322].

genommen, vom Ungelösten abilliriert und im Vakuum sur Trockne gebracht. Dem Bückstund entzieht man die Arzinsture durch Accion und reinigh sie durch Kristallisation aus Biscarig [D.R.P. 205616, C. 09, L. 807]. - Bequemer ist die Denstellung aus Arsanilaaure. Diese wird in schwafelesurer Lieung mit 1 Mol, Neiriunmitrit diesotiert und die nötigrenfalls filtrierte Diazolösung bei es. 70 verkocht. Zweckmäßig isoliert man das Reaktionsprodukt in Form des gut kristallisierenden Mononatriumsalses; zu diesem Hude fällt man aus der heifen Lösung die Schwefelsture mittels Bariumkurbonet, sengt vom Bariumsulfat ab, verseint das Filirat, falls es bariumhaltig ist, mit ein wenig Natiriumsulfat und engt unter Zusatz von Tierkohle zur Kristelliestion ein [Bertheim, B. 41, 1854; D.R.P. 905449, C. 09, L 600; D.R.P. 928796, C. 10. II, 517]. Man kann anch in salssaurer Lösung dissotieren, die Legung zur Trockne dampfen und aus dem Rückstande die freie Phonologicalure durch Extraction mit Action gewinnen [Barroweliff, Pyman, Remfry, Soc. 98, 1895] 3.

Die p-Oxyphenylarsinsture kristallisiert in Prismen, die bei 178 bis 174 schmelsen [Soc. 98, 1895 ist 170—174 angegeben]. Sie sind auch in kraltem Wasser schr leicht löslich, ebenso in Alkohol und verdünnten Mineralsturen, waniger in kaltem Aceton; in Asther und Henigester lösen sie sich nur sehr wenig.

Die willrige Lösung der Phenol-arsinelure gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; auf Zusais von Bromwaner entstaht unter Abstallung des Arsensturerestes Tribromphenol. Versucht man, Dissoverbindungen mit Phenol-arsinelure zu kuppeln, so tritt die Azogruppe in para-Stellung zur Hydroxylgruppe unter Abspaltung des Arsensturerestes; disses Verhalten, das dem der p-Oxybenzossture entspricht, ist um so auffälliger, als anderseite die Oxyphenylnrainslure sich mit Tetramethyl-diamino-benshydrol glatt kondensieren läßt zu der Leukoverbindung



die dam weiter sum Ferbetoff oxydiert werden kann [Benda, B. 44, 8449].

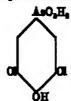
Monone triums als., OH. C. H. AsO. HNs. Dersiellung aus Arsenlature siehe oben. Das Robprodukt wird aus verdinntem Alkobal umkristalisiers; es bildet dam verfiste, welfe Nidelohen, die sieh in Wasser

<sup>1)</sup> Eine weitere Daniellungsmelhode besteht in der Einwickung von Heistumagneralt und diespilerten p-Austrophenel [D.R.P.-200 204, C. 18, II, 200].

leicht mit neutraler Reaktion lösen und meist 2½ Mol Kristellwasser enthalten. Durch Trocknen bei 100° wird das wasserfreie Sals erhalten [Bertheim, B. 41, 1854].

Die Aiomgruppierung OH. C.H.As ist biologisch wichtig geworden, weil sie nach Ehrlich eine gewisse spirillouide Wirkung ausübt. Dies wurde die Veranlassung, sahlreiche Derivate der p-Oxyphenylarsinstere und inebesondere deren Reduktionsprodukte hersustellen und hiologisch zu erproben, um so eine Verbindung mit maximaler Wirkung auf die Parasiten, aber von minimaler Schädlichkeit für den infisierten Organismus hersussusuchen. Hin solcher Stoff wurde schließlich in dem salssauren 8,8'-Diamino-4,4-dioxy-arsenobensol (Salvarsan) (s. d.) gefunden [vgl. Hhrlich, Bertheim, B. 45, 756].

8.5-Dichler-4-oxy-phenylarsinsture,



Man 1836 Entrimbypschlorit auf 4-exyphenylardinaures Malrium einwirken. Beim Anslingen mit Salasture fällt ein Genrisch aus der gecklorien Archasture und Trichlorphenol aus, aus welchem Asther nur das leisture beramifiet. Die Stare bildet Prismen, die in Mathylalkohol leicht, in Wasser wenig löslich eind und sich bis 980° zieht vertudern [D.R.P. 205 420, C. 11, II, 178—176]. Biologisches Verhaltens Ehr-lich-Hata, Chemotherspie der Spirillogen, S. 19.

8,5-Dibrom-4-oxyphonylarsinsBure, OH.QH<sub>2</sub>(Br)<sub>2</sub>.AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, enisjobt enelog wie die Dichlorverbindung durch Behandeln von 4-oxyphonylarsinstaturen. Habrium mit Habriumhypotromit, Austreen mit Salmitare und Aussiehen des nebenher

gebildaten Tribromphenals mit Asther [los. ett.].

8,5-Dijod-4-exy-phenylarsinskure, OH. C<sub>i</sub>H<sub>2</sub>(I)<sub>2</sub>. AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Man behandelt p-Cayphanylarsiature bel Wannerbadinaperaiser mit namierendem Jod, wie man es durch Wesheslwirkung von Jodhalium mit Kaliumjodet bei Gegenwart von Sekwefalsiure erhält. Dabei scheldet sich die Dijod-exy-phenylarsinskure in quantitativer Ausbanie ab. Sie verändert sich zieht his 980°, bei höherer Temperatur tritt Zerestung unter Abspallung von Jod ein [loc. cit.].

8-Nitro-4-oxy-phenylersinshure,



Diese Verhindung kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Hatweder man geht von der p-Oxyphenyl-aminakure baw. deren Mononatriumsals aus, rührt dies unter Kühlung in konsentrierte Schwefelsture ein und nitriert mit der theoretischen Menge Salpeterslure bei 0°; beim Binglaßen in Wasser kristellisiert dann die Nitrosture aus [Benda, Bertheim, B. 44, 8446; D.R.P. 224958, C. 10, II, 701—702]. Oder man erhitet die 8-Nitro-4-amino-phenylarsinsture (a. d.) mit starker Kalilange auf dem Wasserbade, wobsi die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetet wird; die Reaktion ist beendet, wenn Diasotierunge-und Kupplungsvermögen der Masse verschwunden sind. Durch Verdünnen mit Ris und fraktionierte Füllung mit Salmäure läßt sich dann die Nitrophenol-arsinsture abscheiden [Benda, B. 44, 8451; D.R.P. 285141, C. 11, II, 115].

Die 8-Nitro-t-oxy-phenylarsinature kristelliniert aus Wasser in fast weißen, ührensrtigen Gebilden oder in derben, bernsteinfarbenen Prismen, die sich beim Erhitsen unter Feuerenscheinung sersetzen. Die Siure bildet mit Alkalien drei Reihen von Salzen, die man durch Lösen in der erforderlichen Mange Alkalilange und Füllen mit Alkohol erhält. Das Mononatriumsals ist hallgeb und reagiert sener, das Dinatriumsals endlich, das auf Lackmus elkalisch, auf Phenolphialein neutral reagiert, tritt in swei Formen, einer orangefarbenen und einer roten (aci-f) Form auf, die sich ineinander überführen lassen [Benda, Bertheim, loc. cit.].

Die Nitrophenol-ersinsture ist ein technisch sehr wichtiges Produkt, denn bei energischer Reduktion geht sie in 3,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol, die Base des Hellmittels Salvaran, über [vgl. Mhrlich, Bertheim, B. 45, 787].

p-Toluolaulfoskute-ester der 4-Oxy-8-nitro-phenylarsinskure,

"HOOTO OO HOOD

Man behandelt Ritrophenolarsinelure in endasikalischer Lösung mit p-Tolunisulfsehlorid. Das mit Stare amgeställis Rohprodukt enthält noch Amgengeinsberial, von dam es durch greignete Kristellination som sehr viel heißem Wasser getrenziwird. Milbergitzunde Bittischen, Sm. 171° meh vorherigem Erweichen. Der Esterwird sehr leicht verseift; in Riterbonet läst er sich swar farbies, in konstischen Alkuli aber softes mit gelber Farbe, die alsbeid gelborange wird und von einer alkulischen Lözung der freien Stare nicht zu unjerscheiden ist.

8,5-Dinitro-4-exy-phonylarsinshare,

4-Oxyphonyl-archaeures Batrium wird in konsentelerie Behwefelebere eingerührt, wordet min mit überschündiger, ranchender Sälpetendure bei + 15 bis + 90° nitelert. Nach dem Ringielen in Wasser hubstallisiert die Distinutiere in kielsen,

gelblichen, rantenförmigen Platten [Benda, Bertheim, B. 44, 8448; D.R.P. 294988. O. 10, H. 701-705]. Disselbs Verbindung kann man anch ass der 3, 5-Dinitro-4-amino-phenyl-arsinskure etalien, wem man de mit 10% iger Kalilanee gricitet; die Aminogruppe wird dabei in Form von Ammoniak abgespalten und dareh Hydroxyl exemt [Bonds, B. 45, 86].

Die Dinitrophenol-grabellere verpaffe beim Erhimen unter Feneruncheinung. Ihre widnige Library ist weit intensiver gullirbt als die der Mononiero-stare. Naben leisterer 1186 eie eich deckund gekonnen, daß man sur allesbecken Löreng ein wende Matriamhydromiti figi: ein Farbenameshing auch Dunkelrot (Bildung von Mitro-

amine-Verbindung?) seigt die Auswenheit von Dinitroverbindung an.

4-Acctory-phonylareinshure, CH.00.00,H.AsO.H.

Phonol-aminetare wird mit Buigettmeanhydrid, dam ein wunig knesentelerte Beltwahlellers augessini isi, galtochi. Die ausgeschiedene Substant witschi man mit Librerin und briefellielert une Aesten um, Man erhält Madeln, die bis \$100 nicht mbrachen. In bullian Wasser sind sie sahr leicht löulich, werde löulich in braltam Alleshol, Assiza,

Des Mononauriumuals, C.H.O.OC.H.AsO,HEs + 8H.O. kristallielart ans Wasser in fairen Hadela, die in Wasser leicht, in Altohol wesig Mulich sind Barrow-

aliff, Pyman, Romfry, Sea. 90, 1895].

4-Methoxy-phenylarsinshure, Anisylarsinshure, CH.O. C.H. AsO, H. Man film des 4-Methoxy-phenyldichlorersin (s. d.), CH. O.O.H. AsOl. durch Obler in des Tetrachlorid über und lies dienes in Wasser, oder man behandelt des Dichlorania gielch bei Gegenwart von Wasser mit Chlor; aus der Löung kriefallielert daan behn Mrkalten die Anleyl-andreiture aus. Die so erhaliuman Prigarate sind jedoch ein wenig Ohlor-haltig; ein Ohlor-freies Produkt erzielt men durch Oxydation des Dishlorarsins in Messelgifigung mit Wamersiofkaparaxyd; die raine Verbindung sehnelist bei 2000. Des Silberuals.

OHO. OH, . A.O.A. fällt auf Kussis von fälberstiest su der mit Ammoniak neutralieierten Lösung der Stars als waller Historichlag and [Michaelin, Weitn, B. 20, 31; M., A. 890, 989].

4-Methoxy-phonylarsinshure-anhydrid, OH, O.C.H. AsO., resultiers durch mekmittadiges Trockass der Andryl-archeitere bei 190-400°, bei höheren Meldinen schmillet es im Gegennets our Siture nicht. Durch Koshen mit Wasser wird es wieder hydraticieri [Michaelin, Weite, B. 20, 52].

4-Asihony-phonylarsinshure, Phonotyl-preinshure, CHO.CHALO.H.

Diese Verbindung wird analog der vorsiehenden erhalten, indem man Phanetylekkramis, O.H.O.O.H.AsOl, bei Gegenwart von Wasser in der Wärme mit Ohler behandelt [Michaelis, A. 820, 800]. Man kum die Saure anch in sehr bequomér Waise deretallen, wenn man p-Andre-phenylamineture in absolutem Alkohol mis Asthyluisch diasotiert und verkochts es wird dabel also die Diasogruppe durch die Asiberygrappe exclut [Bortheim, R. 41, 1884]. Die Substane bildet welfe Prismen am Wamer. Den Schmelspunkt gibt Michaelis zu 200-210° ans dagegen beobsaktete Bertheim, das der Schmelspunkt infolge Anhydriderung der Starre je sach der Art des Bridisses bedenjend verfürt; bei möglichet schredien Erhiteen solmois die Substant bei 183° unter Anthieden und unmittalbar deranffolgendem kristellipinshan Wiederunterren; ein nivolten Schmelnen dieser Masse tent bijs 948 zieki eta.

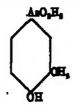
Phenylglycol-p-arsinature, Phenoxy-assig-arein OOOH, OH, OOLH APO.H.

Man erhint p-oxyphenyl-minennen Rairium in komeniciarius wifiriger Löung mit 2 Mol Chlorumigalare und 3½—4 Mol Rairiumhydrusyd mehrare Stunden unter Rhakfiaß. Hierard wird abgeltählt, filiriart und mit Salasture angestaart, webel eich des Benktionsprodukt abscheidet; es kann um Wasser oder Eisenig umkristallistert werden. Spielige Kriställeben oder Thieleben, die in Wasser, Methyl- und Asthyl-alkohol Raich, in Asther, Bensol fast unblich sind; sie sintern oberhalb 150° und verkohlen bei höherer Temperatur. Mit Alkalien und deren Karbonstun bildet die Stare leicht Railebe Salas [D.R.P. 216 270, C. 09, II, 2105].

Phenylthioglycol-p-arsinsture, 000H.OH, SQH, AsO,H,

Eur Darstellung dieser Verbindung geht men von der Amenikanse aus, diesetiert dieselbe und führt die durch Umsetzung mit Kaltunmenthogenet bei Gegenwart von Sode sunfichst in den Kanthogenskursester der Thiophenelarsinskurs, O.H.O.OB. SO.H.ASO.H., über, der durch Erwärmen mit Alkali ser freien Thiophenelarsinskure aufgespalien wird. Die leistere wird nicht isoliert, amdern durch Eugabo von Chierenignium und einer pessenden Alkalimenge, sewie weitzuns Erhitzen gleich in die Phenylthioglysol-arsinskurs übergeführt, die men durch Anstnern der eingesagten Filmtigkeit absobeldet und eine Wasser wiederholt unteristellichert. Sie bildet dum gelbliebe Radelshan, die beim Erhitzen über 170° einkern und bei eines 187° unter Egensteung sehmelnen [D.R.P. 216 270, C. 60, H. 2100].

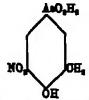
# Homologe der 4-Oxyphenyl-arsinsEura. 4-Oxy-8-methylphenyl-arsinsEura, ortho-Kresol-arsinsEura,



Die Stare enisieht in direkter Synthese durch Arsenierung von o-Kresol bei 140°. Die erkaliete Schmelse wird mit Sode extendiert und der Ansang mittele Aether von o-Kresol befreit. Man fliziert, mecht mit Salmsture kongonner, dampfe im Vakum; sur Trockne und entsieht dem Edeknisch des Besktionsprodukt mit Aceton [D.R.P. 205 516, C. 09, I, 207]. Bequemer int die Dambillung um 4-Amino-S-methylphenyl-arsinskure, die men in sekweleisterer Lösung dianotiert; die Dianoldsung wird darem bei Gegenwart von etwas Tierinble dareh Einleiten von Wasserdsungt verkocht. Am der eingesegten Filmsgluit scheich sich die o-Kresolandsture in kristellisierter Form ab. Sie ist leicht heilen in heifem Wasser, Holzgeist, Alkohol, Asston, Hessely, fixen und kohlensauren Alkalien. Ans Wasser kristellisiert zie in kristigen, weißen Stelen und Radeln, die 1 Mol Kristell-wasser enthalten und bei 180° schmelsen; der Schmelspunkt der wahserfreien Substane liegt bei 202° [Benda, Kahn, B. 41, 1675].

Das Mononatriumsels, OH. Q.H. (CH.) AsO, HEa + 2 H.O. kristellisieri sun Wasser in Platiun, die in 4 Tellen kalten Wasseri nitt neckular Reaktion löslich stud; enist in Alkohol wenig läslich [Barrowell?f, Pyman, Beinfry, Soc. 98, 1896].

4-Oxy-Smethyl-S-nitro-phenylersinghure, Mitro-o-kresol-



Die Verbindung wird emolog der Mitrophenol-archature erhalten, indem man entweder die o-Kraularsinstere in konsentrierter Schwefeldure mit i Mol Salpetersture nitriert [Benda, Bertheim, B. 44, 8448; D.R.P. 984 988, C. 10, H. 701—702], oder aber die 4-Amino-3-methyl-5-nitro-phenylarsinsture mit starter Almillange erkitzt [Benda, B. 44, 8450; D.R.P. 985 141, C. 11, H. 115]. Die Mitro-kraul-archature bildet sekwach gelbliche Biltitohen oder Nadeln und ist in Wasser sekwarer ifeliek als Hisrophenol-archature, der sie in ihrem übrigen Verhalten sehr Elmlich ist.

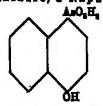
4 - Acctory - 3 - methylphonyl - arcinsture, OH,OO.OO,H,(OH,)AsO,H, wird analog der Acctory-phonylaminature (s. d.) durch Kochen von o-Kresolaminature mit Kaigatureanhydrid und wenig kunnenisierter Schwefeleiture erhalten. Hadeln sen Accton, wenig Relich in kaltem Wasser, laicht Relich in Alkohol; Sm. 184—188°. Das Monenatriumeals, OH,OO.OO,H,(OH,)AsO,HNa + 4H,O, bildet Nadeln, die in Wasser leicht mit neutraler Rechtion Relich sind, während nie sich in Alkohol mir wenig Ren [Barroweliff, Pyman, Bemfry, Hoo. 38, 1886].

4-Oxy-2-methylphenylarsinshure, meta-Kresol-arsinshure,

.H.O.A(\_HO)\_H.O. HO

Man verschuflet m-Krasol mit Amendane; die Amenderung erfolgt in diesem Falle ent bei es. 170°. Des Produkt sintert bei 180° und schmillet bei 182—185° unter Zerustung; in suinen Löslichkeiteverhältnissen gielekt es daujenigen der isomeren o-Krasolandenen [D.R.P. 205 616, C. 60, I, 207].

4-Oxynaphtyl-1-arsinsaure, a-Maphtol-arsinsaure,



a-Haphtylamia-arabature wird bei Gagunwart von Schwefelsture mit Metriumnitrit dianotiest und die Dianotieung durch Haleitun von Wasserdampf verkocht. Man indiert die gebildete Hapktoleminskure in Form des Matriumsalzes, des. durch Lösen in Wasser und Fillen mit Alkohol gegeinigt, in Midelehen erbeiten wird. Durch Euriegung mit Skure gewinnt men dersus die freie Haphtolereinstature. Diese kristellisiert in furblemen Midelehen oder Bilitishen, die in kultem Wasser schwer, in heitem leichter Ibriteh bind; in Alkohol lösen eie sich themlich inleich, finst gar nicht in Astier, Ligrain, Chleroform [O. und B. Adler, B. 41, 984; D.R.P. 205 775, C. 98, I, 881].

## a) Oarboxylierte Aryl-ersinskuren, Bensarsinskuren

Wie die Bemolhomologen durch Oxydation in Benzoloarbonsturen übergeführt werden können, so lassen sich diejenigen Arylaninsturen,

die alip hatische Beitenketten (meist handelt es eich um Methylgruppen) im Bensolkern enthalten, su carboxylierten Aryl-arsinsauren, welche men auch Bengarsinsäuren nennt, oxydieren. Im ellgemeinen verläuft der Prosest depart, das man die zu oxydierende Arsinesture in 1 oder mehreren Molen Alkalilange löst und in der Wärme mit Kaliumpermanganet behandalt. Ist Entitivbung eingetreten, so filtriers man vom Mangansuperoxyd alb., konseniciert des Filtres und isoliert die gebildete Bensarsinstore, was meist durch passenden Zusatz von Mineralature geschehen Die Produkte bedürfen häufig weiterer Reinigung. Statt mit kann. Kalitum permanganat, galingt die Oxydation biswellen auch durch Erhitzen der Arstinelure mit willriger Selpeterelure (D. 1.2) im Hinschlußrohr. — Buthalt des Ausgangsmeteriel eine Aminogruppe im Molekül, so muß diese stankehet durch Acylierung geschützt werden: es resultieren denn bei der Oxydetion Acyl-amino-benzarsinsauren, die durch Entacylic rung in Amino-benzarsinskuren übergehen. leisteren kann man, beleplelsweise unter Benutsung ihrer Dieseverbindungen, weitere Synthesen susführen.

Die Darstellung earboxylierter Arylarsinskuren ist auch noch auf andere Weise als durch Oxydation möglich. Man kann aus den Aminoaryl-arsinskuren über die Dissoverbindungen Nitrile erhalten und aus diesen durch Verseifung die entsprechenden Bensandnakuren.

9- Carbony-phenylarsinehure, ortho-Bennarsinehure,



Durntellung durch Hiswirkung von Kairinmanneit auf diesotierte Anthrondellure. Kristallisiert aus Wasser in sehönen, welfen Radain. Des Hatriamanis ist in Wasser Indohner Radio als die freie Stare [D.B.P. 260 204, C. 19, H. 880].

B - Carboxy-phenylarsinehure, meto-Bensarsinehure,

[1]AsO,H., C,H., COOH[8].

Man erhält die Verbindung durch Oxydation von 3-Methylphenylausinstare, gelöst im en. 2 Mel Kalilange, mit Kalinupermangannt. His kristellisiert in glünsenden Hitchen, die in Wasser und Alkohel, leicht löslich sind (Untermitied von der pores-Riure); beim Rehlten schaftet die nicht, verliert aber Wasser unter Bildung des Anhydride. Des Calciums als entspricht der Formel:

es bildes kleine, viquelitge Tafela, and ist in Wester leicht Belieb. Des neutrale Bilbersals,

OH <000.1

in the weifer, wasserunbelicher Rieferschleg [Michaelis, A. 250, 230]

8-Carboxy-phenylarsineture-anhydrid, COOH.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.AsO<sub>2</sub>, entsteht durch Ragues Echtimus der Mure auf 200°; gelblishes Pulver, das eich beim Erwirmen mit Wasser wieder hydratisiert.

4-Oarhoxy-phenylarsinskure, para-Benzarsinskure,

4-Methylphenylarsinskure wird in alkalischer Lösung bei eine 80° mit Kalismepermangenet exytiere gemäß der Gleichung:

(H<sub>2</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AsO(OE)<sub>3</sub> + 2 EMnO<sub>4</sub> = COOK. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>AsO(OK)<sub>3</sub> + 2 MnO<sub>3</sub> + KOH + H<sub>2</sub>O. Let Heidirbung eingetreten, so fliciert men vom Mangamuperoxyd ab, komzeniziert des Flirmi, übernättigt mit Hesseig und dampft sur Trockes. Der Rückstand wird vom Kaliumssetzt durch Extraktion mit Alkohol befreit. He stellt dann ein übersaures Kaliumssels der p-Bennstrinsbure der. Aus der Lösung desselben in heißer, konnentrierter Balssbure kristallisiert beim Abkühlen die reine.

Mach Michaelis [A. 890, 803] last sich die Oxydation der 4-Methylphanylassimature bei weiten beser und raseher mittels Sulpetansiere durchführen. Man
erhint je 3 g Substans mit 40 g Sulpetansiere (D. I, 2) im Bombenrohr 18 Standen
auf 180° und bemeht dem mur den Rohrinkelt auf dem Wasserbade einendampfen
und den Rückstand unsahrhiellisieren, um reine Bemarninsiere zu gehalten.

freis Bernardanters [La Coase, B. 18, 2177; A. 208, 4].

Branchi man größere Mangen Benenninskure, so empfishli sich die Darstellung sus Arsanilakure. Diese wint diesetiert und die Dieseverbindung durch Unseinung mit Ouprospentrepunkulium in p-Oyanphenyl-arsinakure,

A.O.H. O.H. ON,

thergeführt. Das Hitzil hrancht zicht isoliert zu werden, men verzeift es vielmehr sofert durch Kochen mit überschänigem Kall. Die sinzk eingeungte Masse bleibt dasm 19 Stunden in der Kilte siehen, wersef men von ausgeschiedenum, ausgranischen Saham absangt. Am dem Filtrat fällt men durch Salasture die Bennarchature und reinigt als durch eine erste Kristallienisch aus Wasser und eine sweite aus stacher Salasture [Bertheim, B. 41, 1887].

Die p-Bennereinsbure bildet furblese Tafuln oder perimuitergitzenede Ritichen oder auch feine, verflete Nadeln. Sie ist in Wasser, Riessig und kaltem Alkubel siemlich schwer Ralich, leichter in heißem Alkubel. In Alkulien und deren Karbensten lieb sie eich leicht zu wasseriörlichen Saleen. Beim Arhitem anhydrisiert sie sieh smilehet, spätzer, bei 220°, findet Komoisung unter Braunfürbung statt [La Coute, A. 208, 51.

Uebersaures p-bensarsinsaures Kalium,

$$0_{*}H_{*} < \frac{000 \text{ K}}{\Delta_{*}O_{*}H_{*}} + 0_{*}H_{*} < \frac{000 \text{ H}}{\Delta_{*}O_{*}H_{*}}.$$

Die Gewinnung dieses Salaes ist sehem oben erwährt worden, Aus heifem Wasser kristallielert es in suhlaan Tafain des jelkinen Spaienes. Beim Schitem auf 160 bis 170° werliert es 2 Mol Wasser (je eines aus jeder Australiurugruppe). Se hält sahr lantstalelig Kalium fest; will men es sweeks Beruinung der freien Bäure seriagen, eo muß men mit verdinnter Salassiure sinr Trockne danspisu, oder aber aus konsentrierter Salassiure underheitellieleren.

p-Bezzereizzeurse Calsium,

Perinnilargitmende Büttniam, mitwer lielfah in kultum, obwas lelekter in helfern Waster; anistakt durch Mindatopfun von neutralen bemendassurem Mairium mit übermbündgum Chlorenleium und Answechen des Büchnisudes mit kultum Wanne, p-Bennarsinaauren Bilber,

O.H. < 1000 A.

weißer amorpher Medanshlag, enisishi durch Fillen einer mit Hairon genen neutralisierten Lösung von Bennstrahafure mit Hilbernitrak [La Conte, A. 208, 6—11].

p-Bennersinsbureanhydrid, 000H.C.H.AsO. Die Anhydriderung der Bennerinsbure erfolgt volleiändig erst bei 210°. Das Anhydrid bildet ein sehwach gulblich gefärbies Palver, das sieh bei 260° serseint. In beiffem Alkohol int es sieh und seheldet sieh beim Verdunsten in undeublich kristallinischen Krusten wieder aus [La Coste, A. 208, 5].

p-Bensarsinehtre-methylester, AsO,H., O.H., OCOCH.

Man critist benmentaneren Bilber mit Jedmethyl auf 100°, destilliert des übersektunige Halogunalkyl ab und behendelt des Rückstand mit Astiner. Beim Verdunden der Etheriethen Lösung sebeldet sieh der Beier in farblosen, kristellinischen Krusten ab. Er schmikst beim Erhitsen nicht und wird durch längeres Kochen mit Wasser, leichter beim Erwitzung mit Alkalien verzuff (La Conto, A. 208, 12).

2-Methyl-4-earboxy-phenylarsinehure oder 4-Methyl-R-earboxy-phenylarsinehure.



9,4-Dimethylphenylaminature wird mit der für die Oxydetion einer Methylgruppe berechneten Mange Kalimupermangsmat behandelt. Des durch Umkristellisieren aus Asiher-Alkohol gereinigte Frodukt semetat sich beim Erklinen über 800°, ohne su ashmahan, und ist in Wasser Belieh. Bei Rugsvan Erwärmen auf 190° verliert die Suhstans 1 Mol H<sub>2</sub>O unter Uebergang in des Anhydrid. Die nestralisierte, währige Lösung der Stare gibt mit Silbernitzet einen Riedenshing des sauren Silbersaluse,

(OH,), O,H, <000H

[Michaelie, A. 880, 205].

5-Methyl-2-carboxy-phenylarminehure, COOH. C.H.(CH.)AsO.H.

Bristeht durch Oxydetion der 2,5-Dinethyl-phasylamineter; weiße Kristelle, sehr schwer läsiich in Wasser, leiste Stelleh in Allebhol und Asther. Sm. 208°. Das amorphe Silbersels enibilit ebenfalls nur 2 Atome Ag [M., A. 530, 830].

2,4-Diearboxy-phenylarsinshure, (COOH), C.H.AsO.H.

Man behandelt 9,4-Dimethylphenylambature in alimitetter Löung mit so viel Kaliumpermangumat, als sich für die Onydation bei der Methylgruppen beroeinet. Des Filtrat vom Manganeitpermiyd wird salmanur gunnaht, mit Trockne gedampft, und der Rückeland mit Anther-Albahol amgezogen. Des Produkt ist sest mach mehrmaligem Umkristallichen rein; beim Rehitsen amsetet es sich, ohne su sakmelsen [M., A. 820, 825].

8-Mitro-4-sarbory-phenylagelushure, Mitro-bensarsinshure, COOH CH. MO144O.H.

3-Mico-4-methylphonylaminethers wird in alkalineher Ideung mit Kalinaparantoganit oxydlari. Das Produkt kristellisiert in falsen, welfen Midelehes, die in Wasser indicate laichte löulich aindu sie vertuniszen sieht nicht bin 800° [M., A. 650, 205].

4-Acetamino-S-carboxy-phonylarsineBure, Acetanthranil. arsineBure 000H.QH\_(RECOOH\_)AsO\_H,

4-Assistanino-S-meskiyiphenylaminature wird in 1 Mol wifelger Rairenlange gelint und in der Wirme mit der theoretischen Mange Kaliumpermanganet exydiert. Das Filiret vom Mangensupermyd wird konstniriert und durch Salminre des Realstiansprodukt abgeschieden. Um es gans frei von Ausgangematerial en erbelten, löst man es in so viel in Rairenlange, daß Lackmus gende gebilen wird, fliriert und versetzt mit überschinsigem Messig. Dabel scheidet zich unverladerte Acciaminomethylphenylaminature ab, während die ettrier mare Oarbons und aus dem Filiret durch Salminre die gewingte Carbons ure abgeschieden, die dann noch am Wasser unsukristallisieren ist. Sie bildet lange, dünne Haare, die 1 Mol Kristallwasser enthalten, oder kurne verflicte Midelohou. Schmilit um 200° unter Kensetzung; bestiet similieh stack mare Eigenschaften, bildet a. B. Kongopapier und löst eich zieht in verdünnter Salminre [Kahn, Banda, B. 41, 2001; D.R.P. 202717, C. 08, II, 1705—1706; O. und R. Adler, B. 41, 2021.

4-Amino-Q-carboxy-phenylars/neBurg, Anthranil-arsinsburg, COOH.QH\_MH\_Aso\_H\_

Butstale durch Bringylierung der vorrichend beschriebenen Asstylverbindung, am bequesseise durch Britisen und Bindampfen derselben mit Sakstiere (D. 1, 19). Durch Umkristellisieren am Wasser erhält man besenartig angeordnete Aggregate feiner Hadeln, derbere Hädelchen resellieren am Elessigiösung. Die Säure schmitzt bei 245° unter Zenniung; ihre währigen Lüsungen fürben sich auf Zenniu eines Tropfens Elessehlorid reigelb [Kahn, Benda, B. 41, 8869].

4. Carbamino-8-carboxyphonyl-areins Bure,

## HOLLHOOHN HOO. HOOO

Man behandelt das Diminiments der Anthradierdankere (s. d.) in wißriger Löung mit Kaliumsynnet (4 Mol) und Eisenig (4 Mol); nach Steindigen Staken wird der gubildets Harmisel durch Semin von überschliediger Habsitore abgeschieden [D.R.P. 218185, O. 60, II., 1025].

4-Asstemino-S-carboxy-phenylarsinshure,

.H.O.V.(HOOOHIN),H.D. HOOO

Dies Selviess wird durch Oxydetion der 4-A oo te mino-S-mothyl phonylarsinellure ethniss unter Hahalismy derselben Bedingungen, die für die Darstellung der teomese. Assisteitspaniisruinsiture angegeben wurden. Das Produkt kristellisiert son Wasser in spröden Radeln und sehmlist um 200° unter Kernsteung [Kahn, Benda, B. 41; 2004].

4-Amino-S-carboxy-phonylarsinaBure, COOH. C.H. (SH.) AsO, H.

Inizieki duzik Enizayiisrung ilaye vorstehend beschriebenen Acetyiverbindung. Die Hydrelyes und ider jedoch mittels Alkalien bewirkt werden, de Sünren beim Koehen verkerund wirken. Des schließteh durch Sukadure abgeschießene Produkt wird aus Wasser unkristallisiert und in dünnen, eickristallisierben Hillichen erhalten [los. ett.].

In den D.R.P. 908717 [U. 08, II, 1705—1705] sind noth crethnis 4. Acciamine-2-mathyl-5-carboxy-phenylarsinehure, ferreinnappasht es. 255° (Formal I) und 4-Acciamino-2, 5-dicarboxy-phenylarsinehure, Zeresternjapunkt 810° (Formal II):

4-Oxy-3-carboxy-phenylareinsture, Salicylareinsture, COOH. C.H. (OH) AsO.H.

4-Amino-8-carboxy-phenylaminshine (a. d.) wird bei Gegenwart von Schweitleiture dia no tierty die Dissoldeung versatzt man mit etwas Tierkoble und verkneht sie durch Einleiten von Wasserdampf. Aus dem Filtrat scheldet sieh, nötigenfalle beim Abrühlen in einer Kaltsmisshung, die Salisylaminshine in kristallisierter Form ab. Rach dem Umkristallisieren aus Wasser bildet sie durchrichtige, rhombeide Täfeleben, die von 285° ab sieh unter Eestemmenskriem und Dunkriffirbung zu sersetzen aufungen. Einschlorid färbt die währigen Löungen der Säure rot [Kahn, Benda, B. 61, 2863; O. und R. Adler, B. 41, 938; D.R.P. 215 251, C. 60, II, 1709],

## v) ArsinsEuren des ortho-Aminophenola.

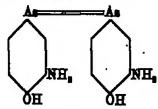
## 8-Amino-4-oxyphenylarsinshure,



Die 8-Nitro-4-oxy-phanylaminesure 1884 sich, wie die 8-Nitrophenylarsheiture, mit Natriumamaligam in methylalkoholischer Lüsung partiell, d. h. nur an der Nitrogruppe, redusieren. Nachdem das Amalgam verbrancht ist, destilliert man den Methylalkohol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und verseint mit überschünziger Salzafure. Am nicheten Tage sangt man von Verunreinigungen usw. ab, kocht mit Tierkohle, filtriert abermals und neutraliziert nun mit starker Natronlange derart, daß die Reaktion auf Kongo aben verschwindet. Dabei scheides sich das Produkt schön kristallitisch ab; durch Riscanignussis wird die Fillung vervolleiendigt. Zur Beinigung wird sweckmillig in Selveture geldet und durch die Louivalenie Menge Natriumsceint die Arringfure wieder gefulls [Mhrlich, Bertheim, B. 45, 757]. Bine partielle Reduktion der Kittophanol-arainature gelingt auch, wenn man die währige Lösung ihres Nestriumselses unter Kühlung so lange mit Natziumhydrosulfit versetzt, bis sie gerade entfürbt ist; beim Abkühlen und Biehen kristellister Aminophenolarsinsture aus [D.B.P. 224 958; O. 10, III, 701-709].

8-Amino-4-oxy-phenylarainsture kristallisiert aus Wasser, in dem zie nur wenig löulich ist, in kleinen Prismen, die zich oberhalb 170° allmühlich dunklar fürben und ohne eigentlichen Schmelspunkt serseisen. In Alkalien sowie in währigen Mineralaturen ist die Sture leicht löulich. Sie redusiert Tollen soche Silberiösung und ist, besonders bei Gegenwart von Alkali, empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Die alkalische Lösung fürbt zich auf Zussie von wunig Neiriumhypochlorit tiefdunkel olivgrün; die Lösung in verdünnter Mineralature wird durch einen Tropfun Kaliumbiehremes sehön rot gefürbt.

Die Amino-phenol-arsinskure ist interessant wegen ihrer nahen Beziehungen zu dem Heilmittel Salvarsan; bei Hinwirkung stärkerer Reduktionsmittel, z. B. Natriumhydrosulfit, geht sie nämlich in 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol,



die Base des Salvaraans, über. Umgekehrt kann sie aus letzierem durch Oxydation erhalten werden, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, oder mit Jod in schwach salmenrer Lösung [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 765; D.R.P. 294 958, C. 10, H. 701—702; Gaebel, Ar. 249, 242—248]. Indiich läßt sich die Säure durch gelinde Reduktion in das 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd (s. d.) überführen, das seinenseits durch weitere Reduktion gleichfalls in Diamino-dioxy-arsenobensol übergeht und aus diesem durch langsame Oxydation an der Luft sich bilden kann [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 757, 759, 764].

Das Mononairinmeals der S-Amino-4-oxy-phenylareinsburg. (MH,)(OH)O,H,AsO(OH)(OHa), wird erhalten durch Litera der Skure in 1 Mol % z-Kairon-lange und Fillen mit Alkohel. In ist in Wasser sehr leicht mit neutraler Renktien lödich und enthält 1 oder 2 Mole Kristallwasser [H., B., H. 45, 788].

8-Methylamine: 4-ozy-phenylarsinsing, (CH,NH)(CH)C,H, , AsO,H, + 4-H,O.

8-Autho-4-my-phenylaminiture (1 Mol) wird unite Regisalisieren mit Retembrage in Wasser gulöst und mit Dimethylanifut (4 Mol) verrührt. Alsiald beginnt die Ausscheidung von unverinderiem Ausgungsmeinstal, die man durch passauden Statismente vervolleitudigt. Mach Statismitigen States wird abgesaugt und das Filizat im Valueum zur Krhiellimitige eingeungt; der erste Anselund ist zeine Moss-methylamino-phenolaminstere. Die Substams schmilet bei 268—268,5° unter Kerastung und unterschieldet eich im übrigen von der nicht methyllerten Verbindung deren Ber Lüstlich im Machtyl-tind Asstrykillmikol, heißem Mennig, 50°/eiger Besigniare, sehr wurig Melich in Asston, micht Relieb in Asston. In Allentien und wildtigen

Mineraletaren ist eie episiond Ralich. Die wildrigen Löungen der Siture fürben eich beim Mindampfen an der Luft auf dem Wamerbade dunkei und scheiden Zemeinungsprodukte ab [Bortheim, B. 45, 2181].

8-Dimethylamino-4-oxy-phonylarsinshure, (CHL), N. C.H. (OH). AsO.H.

Hine widzige Lüsung von autho-my-phenylarshauarem Mairinm (1 Mol) wird mis Dimethylaulfas (1 Mol) verrührt. Mashdam dausabe versthwunden ist, neutralisiert man mis Rairoulauge und gibt ein aweiten Mol Dimethylaulfas hinzu. Ist die Banktion beendet, so einert wan mit Riesenig an; beim Stehen scheiden sich amfahrt geringe Mangen unvertoderten Amgangamateriale ab, von desen man abfliriert. Das Filient wird im Valenum sterk eingeungt, worauf er bei mehringigem Stehen im Masswalk eine reichliche Kristalliestion von Dimethylamine-phenolassinekure Heftet. Mach dem Umkristallieieren am Wasser erweicht diese, resches Reidinen vortungssetzt, von es. 100° an und schmiliet unter Schäumen und Rothramfürbung bei 119—121° [Bertheim, B. 45, 2123].

8-Trimethylammonium-4-oxy-phenylarsinshure, H\_O\_As.Q.H\_(OH)H(CH\_LOH.

Antho-cry-phenylardusture (I Mol) wird in Mathylalkohol mit I Mol Rairon und I Mol Jodnethyl behandelt und dime Operation noch sweimel wiederholt. Hierard verjegt was den Mathylalkohol, nimmt den Röckstand mit Bieseng und Alkohol auf und auch 24 Stunden die ausgeschiedene kristallinische Substans ab. Dieselbe ist ein Gemisch den quartitem Jodicie mit dem Ammoniumhydronyd. Beim Univisialisieren aus Wesser bleibt des leichter lösliche Jodid in der Mutenlange, während reine Trimethylammenium-phenolaminature in glaugikannelen Priemen sich abscheidet. Diese sehmelsen unter Zersetzung bei 263—264°, nachdem sie sich bereits suver sunehmend dunkter gefürbt haben. Die Schniams ist mäßig löslich in Wesser, werig löslich in Methylalkohol, soch weniger in Alkohol, Aeston; sie löst sich leicht in Messelg, 50°/eiger Beignütze, wilkrigen Misteralakuren und Alkalien. Ihre sehmure Lösung gibt mit einem Tropfen Bishrouest keine Rotefärbung (Unisambied von der Amino-, Methylausino- und Dirasthylausino-my-phenylausinsinen). Bei Mageren Bewirmen auf 110—114° verliert die Sture 1 Mol Wasser, wahrscheinlich unter Und ergang in das innere Anhydrid,

 $H_1O_2\Lambda_0$ ,  $G_1H_0<0$ 

ein Verhalten, des damjenigen der nicht ars enierten Verhindung, des o-Trimethylammoniumphenols [Grieß, R. 18, 247], entspeloht [Bertheim, R. 48, 2184].

8. Carbathoxyamino-4oxyahanylarsinakura, OH, CHL(RH. COOCH)Abo.H.

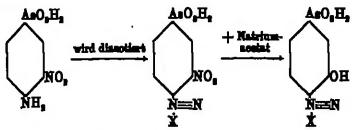
ist im Schweister Patent 55839, benchrieben. Sie wird schalten durch Behandlung von diesotierten o-Carbithonyamino-p-aninophenol [AH<sub>2</sub>:HH.0000,H<sub>3</sub>:0H=1:3:4] mit Katelumatundi suier Kouste von Hatzonlange. Das Produkt ist Raich in Alkalius, Methyl- und Asthylalkohol und sespeist pink beim Sphinen über 200° unter stacken Aufschlungen.

8-Amino-4-oxy-5-methylphenylarsinshure, (OH)(HH)(H,(OH))AsO,H.

Die Darzhaltung durch Reduktion der Hiero-kresol-sminelture verläufe anslog derjenigen der Androphesol-archaelture aus Hierophesol-archaelture. Hur ist des Produkt in diesem Falle infektion löulek und sebelden sich aus der Löung und beim Stittigen mit Kochesis ab [D.B.P. 234 083, C. 10, II, 701—703],

8-Oxy-4-amino-phenylarsinsaure, (OH)(NH2)OzH2.AsOzH2.

Diese isomere Aminophenolareinsture wird auf dem Umwege über ihro Diese verbindung erhalten. Man geht von der 8-Nitro-4-aminophenylareinsture (s. d.) aus, diesetiert dieselbe und behandelt mit sturebindenden Mitteln: as wird dabei die Nitrogruppe gegen Hydroxyl anegeismeht:



Man galangt also sur 8-Oxy-4-diaso-phenylarsins ture, die man swecks Isolierung mit einer — gut kuppeluden — Komponents (Resorcin, 1,8,4-Amino-oxy-naphtalin-sulfosture, β-Naphtol usw.) sum Asofarbetoff, (AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).O<sub>3</sub>H<sub>4</sub>: (OH)(N=N.X), vereinigt. Zur Weiterversrbeitung besonders geeignst ist der mit β-Naphtol in alkalischer Lösung erhaltens Asofarbetoff. Er wird sunschst durch Lösen in heißem Wasser, Wiedermaßillen mit Salasture und Auskoahen mit Wasser gereinigt. Um ihn in die 8-Oxy-4-smino-phanylarsinskure übersuführen, muß man ihn so redusieren, daß der Arsinskurerest unverkudert bleibt, die Asogruppe dagegen die bekannte Spaltung:

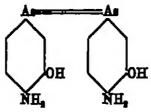
$$BN + N \cdot B' + 2H_s = RNH_s + R'NH_s$$

erleidet. Diese Reduktion kann durch Natriumhydrosulfit in alkalischer Lüsung bewirkt werden. Nachdem Entitiebung eingetreten ist, alttigt man mit Kohlensture und entitent das ausgeschiedene 1-Amino-2-naphtol durch Filtration. Das Filtrat wird suntchet mit einem Luftstrom behandalt, bis alles noch vorhandene Hydrosulfit serstört ist; hierauf engt man ein und scheidet durch passenden Zusats von Schwefalsture die Amino-oxy-phanylarsinskure ab. — Die Reduktion des β-Naphtoliurbetolfes gelingt auch mit Aluminiumpulver in alkalischer Lösung bei 40—60°; nach erfolgter Entitiebung elttigt man ebenfalls mit Kohlensture, filtriert, konsentriert stark und fullt das Reaktionsprodukt mit Mineralature. Zur Reinigung wird in jedem Falls aus heißem Wasser, nötigenfalls unter Zusats von Tierkohle, umkristalligiert.

8-Oxy-i-amino-phonylaminature ist in haltem Wasser und Alkohol nur schwer löslich, unlöslich in Asther; in alkalischen Mitteln sowie in währigen, überschündigen Mineralaturen löst eie sich leicht. Das Mononatriumsals, (OH)(HH,)C,H,AsO,HNs.+5H,O, wird durch Lösen

der Sture in 1 Mol Alkali und Fallen mit reichlich Alkohol erhalten; es bildet silbergiänsende Schuppen und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Die alkalische Lösung der 8-Oxy-4-amino-phenylarsinskure gibt mit Natriumhypochkrit eine flaschengrüne, die aure Lösung eine schmutzigrote Färbung. Reduziert man die Säure mit überschüszigem Natriumhydrosulfit in der Wärme, so entzieht 8,8'-Dioxy-4,4'-diamino-arsenobenzol (s. d.),



demon Dichlorhydrat isomer ist mit dem Heilmittel Salvarsan [Benda, B. 44, 3578—3589; D.R.P. 248648, C. 12, I, 761; D.R.P. 244166, C. 13, I, 960].

8-Methoxy-4-dimethylaming-phonyl-arcinshure, (OH\_)\_N.C.H.(O.OH\_)AsO.H.

Zur Durstellung dieser Vertindung oxydiert men das entsprechende Areinexyd (s. d.) in alkalischer Lösung mit Wessentoffuperexyd, macht sekwach anheuer, dampft ser Trockne und ertickt dem Rückninnd die Austrelare mit alsointen Alrohal. Besser verfährt men so, daß men nach vollagener Oxydation mit
Entgelare neutraliziert und suntichet durch Somin von Bielassint des Bleisells der
Areinekure füllt; dieses wird dem in währiger Suspenden durch die erfordsriche
Menge Schwefelekure serlegt. Aus dem Filtrat vom Bielaulfet kristellisiert die Antisature
bei gesügender Konseniention in medelfürzeigen Biktischen zur, die sich bei 180° susseinen. Vermehe, die Phenolitibergruppe sur freien Hydrungkruppe aufmapalten,
gelengen nicht [Mroenkowski, Dien., Bostock 1910, 6. 78 fl.].

- 8, 5-Diamino-4-oxy-phenylarsinskure, (MH<sub>c</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>c</sub>H<sub>c</sub>(OH)AsO<sub>c</sub>H<sub>c</sub> kann durch gesignate Reduktion der Dinitro-phenol-andmiture erhalten werden. Bilbergrase Midelehen, isleht löslich in Albalien und verdünsten Mineralskuren, fürben sich, über 170° erhitet, dunkter unter Zenseisung. Die Lösung der Stiere in verdünster Schwefelplure wird durch Bishromailösung tief dunkslotivgrün gelürbt [D.R.P. 224 888, C. 18, II, 701].
  - 1) Arsinsauren des ortho- und para-Phenylendiamina.
    - 8,4-Diamino-phenylarsinsEure, AminoarsanilsEure, (KH.), C.H., AsO.H.

Die 8-Nitro-4-amino-phenylarainellure (Nitroamanilalure) geht bei durchgreifunder Reduktion in Tetraaminoarsenobensol, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>As = As. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, über, das sich zur Dismino-phenylarainellure oxydieren läßt. Man kann jédoch den Umweg über die Arsenoverbindung vermeiden durch geeignste partielle Reduktion der Nitroarsanilature. Die-

selbe wird an diesem Ende in 2 Mol. währiger Natronlauge gelöst und bei 0° mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfit in einem Zuge varsetzt. Nachdem Entfirbung eingetretzn ist, kocht man unter Zusatz von Tierkohle auf, kühlt ab, filtriert und fällt die Diamino-phenylarzinsture durch passenden Zusatz von Salmäure; zur Reinigung wird aus heißem Wasser umkristalligiert. Die Säure bildet dann farblose oder höchstens ganz schwach ross gafürbte, kleine Prismen, die ¼ Mol. Wasser enthalten. Sie brämit sich oberhalb 140° und schmilist unter starker Zusseizung bei 168—169°.

Amino-amenileture ist leicht löslich in heißem Wasser, Methylalkohol, Eisenig, 50% iger Emigsture, Alkalian und überschümigen,
währigen Mineralaturen, schwer löslich in Alkohol, nicht löslich in Aschon,
Asther. Sie reduziert Tollenssche Bilberlösung in der Kälte; ihre
Lösung in verdünnter Salasture gibt mit einem Tropfen Kaliumbishromat
eine tief dunkalviolette (sehr unbeständige) Färbung [Bertheim, B. 44,

8098, 8095 u. ff.],

Interessent ist das biologische Verhalten der Substans. Der Eintritt der zweiten Aminogruppe in das Molekül der Phenyl-arsinsture bewirkt wie der des ersten NH<sub>24</sub> eine weitere zehr bedeuten de Herzbactung der Toxisität. So ist die Diaminosture bei Mausen ca. 25 mal ungiftiger als das Natriumsals der Monoaminophenylarsinsture (Akozyl). Die Diaminosture bestiet auch Hallwert gegentiber Trypsnosomissis, da sie aber in den wirknamen Dosen Nervenaffektionen anslöst, kann sie als Heilstoff nicht in Frage kommen.

Die Amino-mesnileture erweist sich als ein typisches ortho-Diamin; so liefert sie mit selpskriger Sture eine Aximidoverbindung, mit Phosgen einen cyclischen Harnstoff, mit ortho-Diketonen Chin-, oxaline. Die Beschreibung dieser Körper folgt hier unten.

Asimido-phonyl-arsinshare,

Autho-amerikanne wird in überschlesiger, währiger Halmiture gelöst und bei 0° mit Hilritänung verseint; mach Verbrunch von 1 Mol RaRO<sub>4</sub> ist fraie sulpririge Stare makenweisen, die Filmsiginiä seigt mit Anckomponenten keine Farbatelfelding. Beim Reiben der Gefährende kristallisiert die Animidoverbindung aus; mach dem Umkristallisieren nas 50% iger Besigniare bildet gie derbe, farblose Prisman, die sich oberhalb 800° unter Geprassel und Funstansbeinung in eine volumindes, behöge Masse verwandeln [Bortheim, B. 44, 8006].

ortho-Phonylanharnetoff-brainshure, Bensimidesolon-arein-

dlares

## HO.44 ; C.H. CHE >00.

Diamino-phonylarsimatura wird in wifiriger, sodesalimitender Literag mit einer Literag von Phonyen in Tolnal behandelt. Dutch Vollensbilgen, mit Salanture ständet sich der Harnetoff sehön kristallizisch abs er ist in Wasser und Lösungsmitteln ser wenig löslich und verladert sich nicht bis 300° [Bertheim, R. 44, 2007].

Diphenylon-chinoxalin-arsinsaure, Phonasthro-phonasin-arsinsaure,

Eu einer heifen Lösung von Amins-ammelisture (1 Mol) in Mohylalkohel mint man eine ebenfalle heife Lösung von Phansmikrenskinen (1 Mol) in Binamig. Die Mans gesicht sofert zu einem dieken, liehtgelben Brei des anschehend amerphan Kondensationsprodukten. Man verdünnt mit Mohylalkohol, kookt auf, saugt ab und wischt mit Mothylalkohol songfältig nach. Die Substans schmilst und someint sich nicht bis 200°, ist in den gewähnlichen Lösungumitteln kann löslich, löse sich aber als Aminstare klar (mit hellgelber Farbe) in währiger Soda. Mit kommentierter Schwefeleiture und Salpeisenture erhält man eine roterungsfarbene Lösung, mit rauchender Salmäure ohne wesentliche Lösung eine rote Mans; diese Fürbungen dürften auf einer Salabildung beroken; eie vermhwinden auf Wassermunte und man erhält wieder die umprängliche, hellgelbe Substans [Bertheim, los. eth.]. Vgl. das völlig analoge Verhalten des Phanamikrophematine seihet [Hinsberg, A. 200, 204].

9,5-Diamino-phenylarsineflure, p-Phenylendiamin-arsineflure, (RH\_LQH\_. AsO,H\_

Dis partials Beduktion der 2-Amino-5-nitro-phenylarsinsture (s. d.) gelingt mit Riemonydul in (Curomas) alkalischer Lösung bei gewühnlicher Temperatur. Ist Builbriung eingebreites, so sangt man ab, wässich den Riemschlamm mit heißem Wamer meh und sänert die Flürste mit Schwufsistere deurt an, daß Kongepapier gerade gebrünnt wird. Nach Raguenn Siehen hat einh dann die Phenylandianizardentere in feinen Kudeln abgeschieden. Sie ist schwer Reiten in kultum, siemlich leicht Belich in heißem Wamer; in verdänntem Mingeslehuren, abenso in Alkalien und enigenterem Siefelma liet ein sieh leicht, in Alkohol nur sehr sehwer. Sie zerseint sieh bei 210—215° unter Suhwarzfürbung,

Bein Dissotions verbrocks die Stare zur 1 Mcl Sliris, und awar wird die sum Arsensturerest ortho-attadige Aminogruppe dissotiert. Eretst zun nämlich die Diesogruppe durch Wessentoff (mit Alkohol unter Sunis von Kupfer), so resultiert steis-Amino-phenylarsinesture [Benda, B. 44, 8808; D.R.P. 948047, Q. 13, 11, 214].

5, V. Diamino . 9, V. oxanilid-diarsinsture,

5-Mitro-Rassino-phenylambature wird durch Verschinalasa mit Omlafure in ihr Omlyiderivat, die 5,5°-Dinitro-2,9°-compliid-diaminature (n. d.) übengaführt. Mus werden die Mitrograppen in wildriger Saspanden mittele Musi, und Berlgeture zu Anthegruppen redenkris, men enegt ab, nicht den Michiersching mehrmals mit heißer Soda-Berbheim, Rendunk der ergeteischen Amerikationisch. ldeung ans und fällt des Protukt durch Anstaurn mit Selmäure. Die Verbindung im wiebtig als Zwischenprodukt bei der Deutsillung der ortho-Aminophenylarsinskure [Bends, B. 44, 2006].

## o) Arsinsauren mit komplizierterem Bingsystem ).

Diarsinskuren des Phenasins sollen nach Barroweliff, Pyman und Remfry [Soc. 93, 1894; 1900] aus 4-Aminophenylarsinskure und der homologen 4-Amino-8-methylphenyl-arsinskure durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung erhalten werden. Die Verfasser führen jedoch keinerlei Beweismoment dafür an, daß es sich intekhlich um Körper vom Phenasintypus handelt; en wäre daher möglich, daß in Wirklichkeit Azoverbindungen vorliegen.

Phonesia-9.7-diarsinshure,

$$\mathbf{H}_{\mathbf{g}}O_{\mathbf{g}}\mathbf{A}\mathbf{s}O_{\mathbf{g}}\mathbf{H}_{\mathbf{g}} + \mathbf{H}_{\mathbf{g}}O$$

Hise Liberty von 90 g Amerikature in 100 com Wasser und 15 com konnentrierter Schweinschure wird pertiensweise mit 98 g feingspulvertem Amerikan-persellet verseint und auf dem Wasserbad erwirmt, bie unter labhafter Gassniwicklung die Kristellausscheidung einseint. Hun 1884 man abkühlen, enngt ab, wischt mit Wasser und retrigt des Produkt, indem man es in des Natziumanle verwandelt, dieses undrietellisiert und dann mit Mineralature serlegt.

Die Subsigne schmilzt nicht bis 200°, Sie ist unlöslich in Wasser, sehr werde läulich in Allenhol und Bisseig; gibt mit kunnentrierter Schwefzleitere eine bluirote Firbung. Beithält i Mol Wasser, das weder im Vakmumentikknier noch bei 190° entwicht. Dagegen verliert der Körper bei 150° 9 Mole Wasser, wohl unter gleichseitiger, innerer Ankydrichildung.

Das Tetra-natriumsals, C<sub>18</sub>H<sub>2</sub>R<sub>2</sub>(AsO<sub>2</sub>Ha<sub>2</sub>), wird erkalten durch Suspendieren der Store in Wasser und Zustis von soviel Ratronlange, daß gerade Lösung eintritt. Man engi stark ein und fällt mit Alkohol; das Sals scheidet eich als braunen, kristallinisches Pulver zus, das 11 Mole Kristallwauer enthält und in 1½ Tellon Wasser von 20° löstich ist. Im Väkmunsmikkator wird so unter Verlunt 1½ Melen. Wasser ret [Soc. 28, 1900].

4,9-Dimethylphenssin-8,7-disrsinsaure,

<sup>7)</sup> Vgl. bissen auch den Absoluties Andrederen des o-Phonylendiaurine.

wird analog der vorstehenden Verhindung durch Oxydation der 4-Amino-8-methylphenylarsine Euro-erhalten. Breunes Pulver, schmikt zicht hie 200°, unförlich in Wasser, sehr wesig löstich in Alkohol, Masseig. Gibt mit konzentrierter Schwefzleiter eine blukrote Firbung [Soc. 93, 1901].

Arsinsturen der Indolreihe lamen sich nach D.R.P. 240793 [O. 19, I, 60] durch Arsenierung von Indolen gewinnen; man bringe Arsensture in konsenizierter, währiger Lösung oder in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels in der Wärme zur Einwirkung auf Indole. Der Arsensturerest tritt hierbei sehr wahrscheinlich in den Pyrrolkern, einmal well dessen Wasserstoffstome leichter resgieren, dann well auch solche Indole arseniert werden, bei denen (im Bensolkern) die perstellung zum Stickstoff beseitzt ist.

2-Methylindol-8-arsinslure,

Ueberschünige Ameneture wird durch Zugabe von wenig Wasser und Erhitzen verfünigt. Nun schützt man α-Methylindel ein und erwirmt weiter auf dem Wasserbede. His entsteht eine homogene Lösung, die beld zu einem Kristellkuchen gesteht. Dieser wird mit Wasser serrieben, abgesaugt und ausgewaschen. Zur Reinigung löst man in verdünnter Natzonlange und filtriert; auf Zusals von Salssäure scheidet sieh die Methylindel-arsinsture in felnen, weißen Nadelchen ab, die bei 180 bie 180 schmelsen.

Due Matriumanla, Q,H,MAsO,HNa + 24,H,O, ist in Wasser sahr leiski Halish und sahmilist bei \$25-465° unior Zerostung. Due Chininanla, Q,H,MAsO,H,, Q,H,MAsO, + 24,H,O, blidet frine Midelehan, die in Methyl- und Asthylalkohol leiskit löstleh sind; sie siniora bei 135° und sahmelum vollende bei 170-178°.

9-Methyl-5-chlorindol-8-arsinehure,

Man 1824 Aresseture, in Alkohol gelüsi, sur R-Methyl-5-thlorisdol, gelüsi in Teluol, sinwirkus. Hash sewistindigun Kooben wird im Vakuum abdestilliset, der Rückstand in Alkohol gelösi und leisistere surf dem Wasserbade verdampit. Eur Rehrigung wird aus auteum-limitaher Lüsung mit Salasture unsgefüllt. Das Produkt sahndlat bei 185—186° unter Kemebang.

a-Naphtindol-artinshure, Q<sub>i</sub>H<sub>i</sub>R, ArQ<sub>i</sub>H<sub>i</sub>.

Amazelori, in absolutes Alkohol gelöst, wird auf sine Lösung von a-Raphtindol

in Tohol sur Einwirkung gebracht. Die Aufsrbeitung geselnicht wie bei der vorhergehenden Substans. Das Produkt ist in Alkohol wunig löslich, unlöslich in dan übrigen organischen Lösungswitteln.

## z) Mercurierte Arsinsturen.

p-Amino- und p-Oxy-arylarsinsturen, die Quecksilber mit einer Valens an den Bensolkern gebunden enthalten, sind im englischen Patent 12472 (1908) beschrieben. Man gelangt zu diesen Verbindungen im allgameinen, indem man die betraffenden Arsinsturen oder deren Nakriumsake mit Quecksilbersceint bei Gegenwart von Wasser einige Zeit erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Alkali gelöst, die Lösung filtriert und durch Zusatz von Bezignture die mercurierte Arzinsture abgeschieden.

4-Amino-8-oxyquecksilber-phenylarsinsture,

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Aa.O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)Hg.OH oder wohl [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Aa.O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)Hg.—]<sub>2</sub>O.

Kriställehen, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; des Dinstriumsels ist leicht löslich in Wasser.

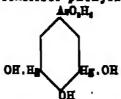
4-Amino-B, 5-dioxyqueckeilber-phenylareinelure, H,O,As, O,H, (MH\_)(Hg, OH),

wird von der vorbesehriebenen Substans durch fraktionierte Kristallimition der Dinatriumnalne getreum. Des Dinatriumsals der Di quocksilbervorbindung in wenig lädich in kultum, loicht in heifen Wasser.

4-Amino-8-exyqueeksilber-5-methylphenylarsinsaure, H\_O\_As.O\_H\_(OH\_)HH\_(Hg.OH) baw. [H\_O\_As.O\_H\_(OH\_)(NH\_)Hg-LO.

Kristalliniesher Körper, unläslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Des Din atriumsals ist leicht lüslich in Wasser; die Lösung gibt beim Einleiten von Kohlenellare einen Riederschlag des wesig löslichen Monomairiumsalses.

4-Oxy-8,5-dioxyqueskeilber-phenylareinskure,



Bildst ein in Wamer leicht Reitshes, durch Alkohol fällbares Trinstriumsch. Versetzt man die währige Löung mit Kochenla und altert mit Salmäure an, so fällt 4-Oxy-diehler queskeilber-phenylareinehure H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>As. O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH)(HgOl), els welfer, kristellisischer Riedensking ans.

4-Oxy-8-bxyqueeksflber-5-methyl-phenylareinskure,

 $H_{r}O_{s}A_{s}. G_{s}H_{r}(OH_{s})OH(H_{d}^{-},OH) \text{ bew. } [H_{r}O_{s}A_{s}. G_{s}H_{r}(OH_{s})(OH)H_{d}^{-}]_{r}O.$ 

Kristallische Substant, unlückich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitieht. Des Trinsirhummis Mit sich sen sehr konnentrierter Lösung durch Alkohol abscheiden; es ist in Wasser sphr leicht löslich.

Budlick sind nock die beiden mereurierten Anofarbetoffer

 $H_1O_2\Delta_0$ .  $O_1H_2(OH_2)R = N_1.O_2H_2(OH)(Hg.OH)_2$  $H_1O_2\Delta_0$ .  $O_2H_2(OH_2)R = N_1.O_2H_2R(OH_2)_2(Hg.OH)$ 

dergestellt worden.

#### Primare Aryl-arsindisulfide, -arsinsesquisulfide und -sulfarsinsauren.

Wie die Arylarsinoxyde, so künnen auch die Aryl-arsinskuren unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff (Schwefelalkali) ihren Sauerstoff gegen Schwefel austauschen; es entstehen dabei höher gesichwefelte Arylarsinverbindungen<sup>1</sup>), und swar sehr wahrscheinlich in erster Linie die Aryltrithioarsinskuren RAaS(SH)<sub>2</sub>. Diese eind kaum im freien Zustande, wohl aber in Form von Salsen bekannt. Die primär gebildeten Trithlo-arsinskuren können nun in verschiedener Weise weiter rengieren. Entweder es wird ein Mol Schwefelwasserstoff abgespalten, und es entstehen Arylarsindisulfide:

$$RAs8(8H)_s = RAs8_s + H_s8.$$

Oder aber es treten aus 2 Molen Trisulfaminature 2 Mole Schwefelwasserstoff und 1 Atom Schwefel aus, dann resultieren Aryl-arsinsesquisulfide:

$$2RA_0S(SH)_0 = R_0A_0S_0 + 2H_0S + S.$$

Welche von diesen beiden Reaktionen eintritt, dürfte von den Arbeitsbedingungen, in höherem Maße aber von der Natur der am Benzolkern vorhandenen Substitusnism abhängen.

Die Aryl-areindisulfide und -sesquioxyde sind meist wohleherskierisierte, kristallieierende Substansen. Sie lösen sich in Schwefelelkalien zu Sulfosalsen; bei passenden Verhältnissen entstehen die Alkalisalse der Trithio-areinsturen:

$$RAsS_1 + Ns_2S = RAsS_2Ns_2$$
  
 $R_1As_2S_1 + 2Ns_2S + S = 2RAsS_2Ns_2$ 

Leistere künnen auch sus den Arylarsin-monosulfiden durch Einwirkung von Schwefelskeli und Schwefel, bzw. Alkalipolysulfid, erhalten werden:

$$\frac{BAaS + Na_{1}S + S}{Na_{2}S} = BAaS, Na_{2}.$$

Endlich sind hierher gehörige Kürper gelegentlich auch aus den Arsenoverbindungen durch Behandelt mit Schwefel, baw. Schwefelelkeli, dargestellt worden (vgl. Phenyl-arsinssequisulfid, Nitro-phenylarsindisulfid).

Phonylarsin-sesquisulfid, (O.H.).As.S..

Hine währige Lösung von Phanylamineäure gibt selliet bei stundenlangem Hinleiten von Schwefelwasserstoff nur eine leichte Fällung von Schwefel; erst allmählich vermehrt sich der Riederschlag und besteht

In gevisses Fallet allerdings, special in minoral saurer Lösung, wirks Schwefelwammioli pur die Aminauren gleichweitig redusierend und sehwefelnd ein, so das Argl-preinzipnounfilde (s. d.) enistehen.

dann aus einem Gemisch von Schwafel und dem Sesquisulfid. Viel zweckmäßiger stellt man desselbe dar, indem man eine Lösung von Phenylarsinakure in einem starken Ueberschusse währigen Ammoniaks mit Schwafelwasserstoff skitigt. Auf Zusats von Sakselure scheidet sich das Sulfid ellmählich als harrige, gelbe Masse ab, die man mit Alkohol abwäscht und aus Bensel umkristellisiert [Schulte, B. 15, 1957]. Der Kürper entsteht auch, wenn man Amenobensol (1 Mol) mit 2 Atoman Schwafel unter Zusats einer frisch bereitsten Lösung von Schwafel-ammonium im Rohr erhitet [Michaelis, Schulte, B. 15, 1953].

Phenylareinesequisulfid kristalliziert aus Bensol in kleinen, an beiden Seiten abgeschrägten, durchrichtigen Stulen von schwach gelber Furbe, aus Eineseig in langen, schmalen Blättichen, aus Alkohol, Asther, in denen as schwar löslich ist, in feinen, weißen Nadeln. He schmilst bei 180° und sersetzt sich bei höherer Temperatur. In Ammoniak ist es sehr wenig löslich, Isichiser in Natronlange, sehr leicht in Mehrfach-Behwefsheirinm.

Phonyltrithic-arsinsaures Matrium, C.H.AsB(HNa), + 6H<sub>2</sub>O, emissis am Phonylarsinsosquioxyd oder anch am Phonylarsinmonesulfid meh des Globbungen:

 $(O_{\mu}H_{\mu})_{\mu}\Delta a_{\mu}B_{\mu} + 3Ma_{\mu}B_{\mu} + B = 2O_{\mu}H_{\mu}\Delta aB_{\mu}Ma_{\mu}$ here

 $Q_{i}H_{i}A_{i}B + Ma_{i}B + B = Q_{i}H_{i}A_{i}B_{i}Ma_{i}$ 

In jedam Falle wird die Rasktion bei Gegenwark von Wasser in der Wärme vorgenommen. Um des Sale en iseiteren, engt man sum Sirup ein und fällt mit abseintem Alkehol. Men erkält schlus Madeln, die leicht verwitturn; in Wasser sind sie sehr leicht, in Alkehol werde Belieh. Die währige Lösung rengiert mit Salesions derert, daß die in Freiheit gesetste Trienifereinsäure in Phenylarsiassequisulfid, Sehwefelwassentief und Schwefel zurfällt:

 $8 C_b H_b \Delta_b G_b H_b + 4 H G = (C_b H_b)_b \Delta_b H_b + 8 + 4 M a G [Schulte, B. 15, 1959—1960].$ 

4-Methylphenyl-arsinsesquisulfid, (CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, estaicht gans snalog der Phenylverkindung durch Behandshi einer sausoniskalischen Lögung von 4-Methylphenylamineture mit Sekwelelwansenjolf und Fällen mit Sekselture. Die ausgeschiedene, harrige, gelbe Masse wird mit Allephol gewasehen und mit Bensol extraktioni, websi Sekwelel aurüskhisibt. Aus der Bennellösung fällt Alkohol des reine Sulfd in welfen Radeln aus, die bei 119—190° sehmelsen [Michaelig, A. 300, 304].

Bennylarsin-disulfid, C.H., CH., Ash. Bennylarsinsters baw. dis Löung firm Magnetonsules, in veriforater, whileless fiabalisms wird mit fichwelstvaner-stoff behandelt. Due Realtionsprodukt scheldet sich als gelbes Oel ab; dasselbe liet sich in Salpstundere unter Blidung von freien Schwefel und Stickmyden [Dehn, Me Grath, C. 66, I, 1601].

9,5-Dimethylphonyl-breindissliid, (OH,1,0,H. . Andr

Man leitet in eine arameniakulische Lösung von 2,5-Dimethylphenyl-arabetture Schweiniwassatoff ein und fällt dernaf neh Salasture. Der weiße Riedersching wird durch Unterhallisieren und Bestel gereinigt. Sm. 95° [Michaelin, A. 200, 836]. 8-Nitrophenyl-arsindisulfid, NO., C.H., Asf.

Dinitro-austrobennol (s. d.) wird in wildriger Suspension eine Stande mit ' Selwefelblumen gelochij et volkieht sich dam die Renktion:

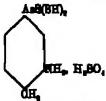
 $MO_1$ ,  $Q_1H_1\Delta a$ :  $\Delta a$ ,  $Q_2H_1$ ,  $MO_2 + 48 = 9 MO_2$ ,  $Q_1H_2\Delta aS_2$ 

Man verseint mit Ammentiak, in dem das gebildete Dienfid leicht Betich ist, filiriert und fällt mit Salmäure. Die Substans stellt ein welfes Pulver dar, das in Alkohol, Benzol wenig, in Asthur, Chloroform, Wesser unlöstiek ist. He schmilst gegen 80° und verpuffe bei höherer Temperatur [Michaelis, Loesner, B. 87, 270].

8-Mitrophenyl-areinsesquisulfid, [MO.. C.H.LAs.S.

10 g S-Hirophenylandusture worden in 200 com Wasser von 50—60° gelöut und mit Bekwefelwassentell behandelt; som läßt dann 18 Bionden siehen und wiederholt die ganne Operation mehrfach. Behlieftlich verseist man mit Ammoniek, filiziert vom Bekwefel ab und fällt mit Sahnäure. Der erhaltene gelbe, floelige Hiederschlag wird in Bennel gelöst; auf Zemän von Alkohol scheidet eich das Benguisnlifte in kleinen, gelöhlehen Kristellen aus, die bei 119° sehmelsen und bei höherer Tunperatur verpuffen. Sie sind in Alkalien leicht löslich; mit Oxydationemitteln geben die Hitrophenylandusture [los. eit.].

Behwefelesure 8-Amino-4-mothylphenyl-trithiograinsture,



8-Mirro-4-methylphenylarsinellare wird in gans konnentzieriem Ammoniak gelüst und die Lösung mit Sehwefelvmeenstoff gesktigt. Nun erwirmt man 18 Stunden auf dem Wasserbade, ersetzt das verfüchtigte Ammoniak durch friechen und wiederholt die Bekendlung mit Sehwefelvmeenstoff. Sehliefellich dampfe man zur Trockne, zieht den Rückstand mit sehr sehwach selusturehaltigem Wasser aus, filiziert mit verstent das Filizak mit verdünnter Schwefelsture. Die Verhindung füllt dams als welfer Riederschleg aus, der mach dem Trocknen ein amorphes, gelblichen Pulver bildet, in verdünntens Alkali leicht Kelich ist und sich bei 185° zu sanzeinen beginnt [Michaelin, A. 200, 294].

4-Acetaminophenyl-areinsesquisulfid, (Q.H.O.MH.Q.H.) As &

Him Löning von 4-Accismino-phenylaminstens in 28 feigem Ammoniak wird mit Schwefelvessentoff gestitigt. Hersuf verdünnt man mit Wasser etwa auf das schuliche Volumen und fällt das Produkt durch Anchesen mit Schwäuse in Ferm schnesweißer Flocken. Die Verbindung kristallielert aus Alkohol in glässenden Medeln von Sm. 208°; sie ist leicht förlich in Anlin und Pyridin, niemlich löstich in Alkohol und Historig, schwer in Tolnol, Chloroform. Sie migt gagenüber der Arsinehure erhöhte Toxinithi [D.R.P. 205517, C. 08, I, 207—205]. Vgl. auch Launoy, C. 11, I, 20:

para-Phonylglysin-arsindisulfid, COOH.OH..HH.C.H..Ada,

Bine verdimnte währige Likung von Phenylgiyein-p-aminture wird mit Behwefel-wasseining gestitigt. Dabid scheidet tiek des Disnifid als Hiedersching ab, der nach dem Wassben und Trocknen als gelblich-weißer Pulver danstellt. Infolge Anwasseheit der Carbonyl-gruppe ich die Verbindung bereits in floda Belieh. Hie skriere von 70° an und nemetal biek bei 148°. Am Licht fürbe ein sich allmählich gelb [D.R.P. 208 617, G. 60, I, 807].

8-Ni tro-4-oxy-phenylaraineeequisulfid, [(NO<sub>2</sub>)(OH), O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, As]<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. His e Library von 8-Riiro-4-oxy-phenylarainellure in Wasser und 9 Molas Ratronlauge wird mit Schweitlwassentoff gestätigt, daranf, ohne Bückelcht auf des Riedenchlag, mit verdinnier Schweitlwassentoff gestätigt, daranf, ohne Bückelcht auf des Riedenchlag, mit verdinnier Schweitlure angestaart. Die abgesangte und angewassbene Fillung teilgt man in Assion sin, wobel semichet Library, daranf nefert reichliche Kristalliention erfolgt. Man fällt durch Equate von siwas Wasser völlig aus; sur vertieren Relaigung kunn son siedenden Xylol umkristallisiert werden. He resultieren haria, warn en förmig verwashense gelbe Kristalle, die bei etwa 180° unter Zensetzung schmeinen und sieh in Alkalien mit rothrauser Furbe lösen [D.R.P. 268-787].

# 8. Primare Arsinverhindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Arsenoverhindungen.

Bei energischer Reduktion gehen sowohl die Aryl-arsinoxyde als auch, allerdings meist schwieriger, die Arylarsins auren in Arsenoverb indungen über:

$$2RAsO + 2H_s \rightarrow RAs = As \cdot R + 2H_sO$$
.  
 $2RAsO(OH)_s + 4H_s \rightarrow RAs = AsR + 6H_sO$ .

Umgekehrt können diese durch Oxydationsmittel wieder in Arsinoxyde und Arsinelluren surückverwandelt werden:

RAS: ASE 
$$+ O_s = 2$$
 RASO.  
RAS: ASE  $+ 2O_s + 2H_sO = 2$  RASO(OH)<sub>s</sub>.

Rine Synthese der Arsenoverbindungen, die von anorganischem Arsen ausginge, ist nicht bekannt. Ueberhaupt ist erst in neuester Zeit neben der Reduktionsmethode ein zweites Verfahren aufgefunden worden, das zu Arsenokürpern führt. Es besteht in der Hinwirkung der primären Arsine auf die Arsinoxyde oder die Ohlorarsine:

$$\begin{array}{ccc} RAsH_s + RAsO = RAs : AsR + H_sO, \\ bsw. & RAsH_s + RAsOl_s = RAs : AsR + 2 HOI \end{array}$$

[Kahn, Chem. Zig. 1912, 1099, D.R.P. 254187] und stellt ein Seitenstück der sur Reaktion swischen primärem Amin und Nitrosokürper. Diese führt bekanntlich zu Asquezbindungen, denen ja die Arsenoverbindungen, word auch der Name erinnern soll, analog konstituiert sind:

Wenn aber die Azogruppe ein starker Chromophor ist, so besitzt die Arsenogruppe höchstens sehr schwach ahromophore Eigenschaften: die Arsenoverhindungen sind meist mahr oder minder gelb gefürbt. Immerhin sind sie durch diese, wenn auch schwache, Fürbung vor den meisten übrigen organischen Arsenverbindungen aherakterisiert.

## s) Arsenoverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten.

Diese sind maist durch Reduktion der entsprechenden Arsinoxydo mit phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung erhalten worden. Sie kristallisieren in Midelehen oder sind pulverfürmig; in Alkalien, Säuren, Wasser sind sie unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten erinnern diese Arsenoverbindungen in gewissem Sinne an das elementare Arsen. So verbinden sie sich direkt mit Schwefel su Arylarsinsulfiden, mit Chlor su Chlorarsinen:

$$RAs: AsB + 201_s = 2BAsO1_s;$$

mit mehr Chlor entstehen natürlich Arylarsintetrachloride, BASCI. Interessant ist die Minwirkung von Jod; 1 Mol Arsenoverbindung kann 2 Atome Jod addieren unter Bildung einer Jodansenoverbindung:

$$RAa : AaB + J_a = RAa - AaB$$
.

Solehe Jodaremoverbindungen erhält man auch direkt durch Reduktion von Aryljodareinen mit phosphoriger Säure:

$$2RAeJ_0 + H_0 = RAe - AeR + 2HJ.$$

Sie sind sehr unbeständig. Oxydationemitiel, z. B. Selpetersture, varwendeln die Aresno- sowie die Jodersenokörper in die entsprechenden Areinsturen.

Arsenobensel, O.H.As = AsO.H.

Man seizi zu einer mäßig konsentrierten Lösung von Phanylareinoxyd (s. d.) in Alkohol kristallisisrie, phosphorige Säure im
Ueberschuß und erwärmt, wurauf alebald die Masse zu einem Brei von
Arsenobensol gesteht; nach dem Wasehen mit heißem Alkohol und
Trocknen im Vakuum ist die Substanz rein [Michaelis, Schulte,
B. 14, 912]. Schwieriger verläuft die Reduktion der Phenylarsineäure
zum Arsenobensol; man muß hier die Lösung der Säure mit der phosphorigen Säure mehrere Standen auf 180° erhitsen [Michaelis,
Schulte, B. 15, 1952].

Arsenobensol kildet schwach gelbgefürbte Nadeln, die in Alkohol sehr wenig lüsich sind; Islohter lösen sie sich in Chloroform, Schwafelkohlanetoff, Bensol, doch verharsen die Lösengen leicht. Der Körper schmikt bei 196° zu einer gelben Flüssigkeit; bei stärkerem Erhituen erfolgt Zerseisung nach der Elsichung:

$$8C_1H_2\Delta u : \Delta uC_2H_4 = 9(C_2H_4)_2\Delta u + \Delta u_4$$
Triphenyl-action

Mit Ohlor versinigt sich Arsenobensol unter starker Brwitmung zu Phenyldichlorersin:

$$O_aH_aAa: AaO_aH_a + 2 Ol_a = 2 O_aH_aAaOl_a.$$

Beim Erhitzen mit 2 Atomen Schwefel entsteht Phonylarsinsulfid:

$$O_aH_aAa: AaO_aH_a + 28 \rightarrow 2O_aH_aAaS_a$$

während mit mehr Schwefel kein höheres Sulfid gebildet wird, sondern Zerestung erfolgt:

$$0_1H_2A_3: A_3O_2H_3 + B_4 = A_3B_3 + (O_2H_4)_3B.$$

Erhitst man im Bohr 1 Mol Arsenobensol mit 2 Atomen Schwefel unter Zumts von frisch bereitstem (währigem) Schwefelemmonium, so wird ein Teil der Substans in Phonyl-arsinsesquisulfid übergeführt. Mit alkoholischem Schwefelemmonium, ebenso auch mit Jodwasserstoff, tritt in der Hitze vollständige Zersetzung ein:

$$8(O_0H_1)_0AB_0 + 8H_0S = 6O_0H_0 + AB_0S_0 + AB_0$$
  
 $8(O_0H_1)_0AB_0 + 6H_1 = 6O_0H_0 + 2AB_0 + AB_0$ 

Endlich verdient noch die Einwirkung von Quecksilberslkyl Erwähnung; sie führt (im Rohr, bei 150°) zu tertiären Arsinen:

$$(O_0H_1)_2\Delta a_1 + 2(O_0H_1)_2Hg = 2\underbrace{O_0H_2\Delta a(O_0H_2)_2}_{Phospi-dikinyl-anda} + Hg_0.$$

[loc dit].

by.

Eine alkoholische Liberny von Phanyldijo darvin wird mit phosphoriger Eines redmiert; des Jodanessobsusol scheidet siek dabei in lebbaft gelben bis gelbroten Hadeln ab. Its ist sehr unbeständig; beim Aufbewahren verwandelt as siek in ein Gel, das von Hadeln durchesist int. Durch Asther Inssen sieh beide Körper trennen; des Gel erweist sieh als Phonyljodarsin, die Kristelle als Phonylarsinelure, so daß die Zersetsung mach der Gleichung sintigefunden habt

$$(\mathbf{Q}_{i}\mathbf{H}_{i}\mathbf{A}\mathbf{a}\mathbf{J})_{i}+\mathbf{H}_{i}\mathbf{O}+\mathbf{O}_{i}=\mathbf{Q}_{i}\mathbf{H}_{i}\mathbf{A}\mathbf{a}\mathbf{J}_{i}+\mathbf{Q}_{i}\mathbf{H}_{i}\mathbf{A}\mathbf{a}\mathbf{O}_{i}\mathbf{H}_{p}$$

Durch 2 Atsune Jed wird Jodersenobessol in Phenyidijodamin surückverwandelis

$$(O_aH_aAaJ)_a + J_a = 9 O_aH_aAaJ_a$$

Salpstandure exyllect inter Americaling von viel Jod zu Phenylarsinsbure. Beim Arbiten sereste sich die Substans nach der Weisbung:

(Michaelia, Behulse, B. 14, 918) B. 15, 1968].

#### Hemelege Arsenebensele,

#### Tabelle 19.

Name und Formal	8m.	Bildungsvales	Literatur- angaben
8.8'-Dimethyl-amenobeanol OH <sub>2</sub> : C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . A==As . C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . OH <sub>2</sub>	106°	3-Methylphenyl- arainoxyd wird in alko- kolischer Läsung mit phos- phoriger Stare redusiert	Michaelis, A. 686, 897
4.4'-Dimethyl-armanobersol CH <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , As=As, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub>	184*	Am 4-Mathylphenyl- arsinoxyd mit phos- phosiger Share in Alkobol	Ebenda, 8, 201
9.4.9'4'-Tetranethyl-aromobennol (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . Assals . O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	194 198	Aus dem Arsinoxyd mit phosphoriger Stare	Bbends, S. 833
2,4,2',4'-Tetramethyl-jodazemo- bessol J J (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> , As—As. C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	80°	2,4,2',4'-Tetramethyl- arsenobensol wird in Alkahol suspendiert, 2 Atoms Jod sugarage und die Lieung verdonsiek	Bbenda
2,5-2',5'-Telementhyl-amenobeneol	908*	Am dem Areinoxyd mittels phosphoriger Store	Monds, 6, 227
2,5-2',5'-Teiremethyl-jodameno- bessol	97°	Am der vorstehenden Ver- irhdung durch Addition von Jod	Ebenda
Di-bartifirbatyl-arms obsessol (OH_1,0,0,H <sub>1</sub> , As=As,A <sub>1</sub> ,H <sub>1</sub> ,0(OH <sub>2</sub> ),	198*	Am den Arsinoxyd mit phosphoriger filare	Fbends, 6. 341
1,1° Aragno-na phinaita O <sub>10</sub> H <sub>7</sub> . Arman . O <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	MAIL.	Ass dem Aretnoxyd mit phosphoriger Stare	Michaelis, Schulte, B. 14, 918; B. 15, 1964
9.8°-Arreno-naphtalia C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> . Arreas . C <sub>16</sub> H <sub>7</sub>	294"	Am dam Azsinoxyd mit phosphoriger Stars	Michaelis, A. 880, 844
Ameno-biphenyi, 4,4'.Diphenyi-aramohemol C <sub>1</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , As=As, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	9100	Aus dem Andronyd mit phosphoriger Stare	Lettermann, Dim., S. 84, Rostock 1911

# b) Arsenoverbindungen mit aubstituierten Kohlenwasserstoffresten.

Unter den schlreichen substituierten, primitren Arylareinverbindungen, die die neueste "biologische" Periode der Arsenchemie unter Führung Hhrliche hervorgebracht hat, siehen heute die substituierten Arsenoverbindungen im Vordergrund des Interesses; gehört doch hierher des Heilmittel Salvarsan (= selssaures 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobersol).

Grundbedingung für den Ansbeu dieses Gebietes war die Aufklärung der Konstitution des Atoxyls (s. d.), des Prosesses der Arsenierung und daran anschließend die Synthese zahlreicher neuer aubstituterter Arainsturen. Denn auch die Derstellung der substituierten Arsenverbindungen geht wie diejenige der Substangen mit Kohlenwagerstoffresten, von den entaurechenden Arabielluren (haw, Arabioxyden) aus. Jedoch läßt eich des Eltere Reduktionsverfahren durch Erhitsen mit phosphoriger Stare nur ananahmaweise auf substituierte Körper übertragen, dann nämlich. warm daran Banzolkern noch Kohlenwasserstoffcharakter besitzt. wie es bei Halogen-, Nitro-, Phenolather-Arsinsturen (baw. -Arsinoxyden) der Fall ist. Sind dagegen reaktionsfähige Substituenten, insbesondere die Gruppen NH., NR.R., OH, im Bensolkern vorhanden, so vereagt die Aliere Reduktionemethode metet den Dienst; denn dann sind die entstehenden Arsenoverhindungen meist von einer derartigen Reaktionsfahickeit und Ampfindlichkeit gegen chemische und physikalische Bingriffe, daß sie, kanm gehildet, unter der Binwirkung der phosphorigen Sinre und der erhöhten Temperatur sofort weiter veränders werden, Statt ihrer grhält man daher nur Zerseizungsprodukte, biswellen sogar elementares Arsen. In diesen Fallen bedurfte es also, um die Reaktion auf dem gewünschien Punkte festanhalten, neuer Beduktionemethoden, von denen die hanptsächlicheten die folgenden eind Mirlich, Berthelm, B. 44, 1960 u. ff.]:

A. Stufenweise Reduktion. Man stallt sunfichet das Arsinoxyd dar und redusiert dieses zur Arsenoverbindung 1. mit Natriumamalgam, 2. mit Zimchlorür-Salzsture, 8. mit Natriumhydrosulfit.

B. Man reduziert die Areinsture direkt zur Areenoverbindung 1. mit Natziumhydrozulfit, 2. mit Zinnehlerür-Sakasture und eventuell Jedwassentoffsture als Katalysator.

Welche von diesen Methoden im Binselfalle den Vorsag verdient, das hängt hauptsächlich von den Rigenschaften der entstehenden Arsenoverbindung ab, insbesondere davon, ob sie in sauren oder in alkalischen Medien größere Empfindlichkeit zeigt. — Die "direkte Reduktion" nach B. erscheint zwer einfacher als die "stafenweise", ist aber nicht immer ausführber und liefert bieweilen weniger reine Produkte als diese. Gans allgemein greifen die Reduktionsmittel die Verbindungen mit fünfwertigem Arsen schwieriger an als die mit dreiwertigem. Die Reduktion der Arsinoxyde zu Arsenoverbindungen vollzieht sich daher bereits in der Kälie oder bei gewöhnlicher Temperatur, während die Arsinsäuren meist längeren Digerieren in mäßiger Wärme erfordern; dabei ist dann natürlich die Möglichkeit unerwünschter weiterer Veränderungen des Molaküls um so näher gerückt, je länger die Binwirkung, je höher die Temperatur, je mehr chemisch wirkunge

Agentien (Sturen, Alkalien) in Lösung eind. In vielen Fallen erzielt man dennoch eine glatte Reduktion, wenn man sich des Natriumhydrosulfits bedient: disses Reagens vermag dank seiner Emergie schon bei kurser Digestion in gelinder Warme (40-60 9) die Areinsturen zu Arsenobenzolen zu reduzieren. Dabei bringt die Abwesenheit von starken Alkalien sowie von starken Sauren den großes Vortell mit sich, daß im allgemeinen Komplikationen aushleiben. Ideal ist freilich auch der Hydrosulfitprosasi nicht. Denn er liefers bisweilen Produkte, die in höherem Maße veränderlich und orydabel gind als die auf anderen Wegen hergestellten Aremoverbindungen, wahrscheinlich infolge einer minimalen Beimengung von aus dem Hydroenlifts stammenden oder bei der Reduktion entstehenden katalytisch wirksamen Substanzen. Auch enthelten die Hydrosulfitreduktionsprodukte meist geringe Mengen am Arsen geschwefelter Körper, deren Bildung sich allerdings durch einen ständigen Zusein von gewissen Balsen, wie Magnetiumchlorid, bei der Reduktion einschränken läßt, - Es sei noch hervorgehoben, daß die meisten Arsenoverbindungen in Wasser, Natriumhydrosulfit baw. -bisulfitlösung unlöslich sind, daher bei der Hydrosulfitreduktion als Niederschläge ausfallen, De sie anfierdem durch ihre gelbe Farbe charakterisiert sind, so kann das Natriumhydrosulfit als ein allgemeines Reagens auf primere, erometische Arsinskuren und Arsinoxyde benutst warden.

Neben der Reduktion ist in neuester Zeit noch ein weiterer Weg für die Darstellung von Arsenoverbindungen aufgefunden worden: er besteht in der Kondensation eines Arsins mit einem Arsinoxyd oder Ohlorarsin:

$$RAsH_0 + RAsO \rightarrow RAs: AsR + H_0O.$$
  
 $RAsH_0 + RAsOl_0 \rightarrow RAs: AsR + 2 HOL$ 

Diese Methode ist becouders deshalb interessant, well sie sueret durch Verwendung eines Arsins und eines Arsinoxyds (Chloramins) mit anders geartetem Kohlenwasserstoffrest zu unsymmetrischen Arsenoverbindungen geführt hat [Kahn, Chem. Zig. 1918, 1099; D.R.P. 254187].

Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen aubstituiertem Argenoverbindungen seigen im allgemeinen sehr wenig Neigung zu kristallisieren, manche besitten sogar unangenehm kolloidale Eigenschaften. Die Darstellung völlig reiner Präperate, die insbesondere frei eind von Nebenprodukten, Asche, Resten der Lösungsmittel, tet daher eine sehr schwierige Aufgabe<sup>4</sup>). Das Problem wird noch weiter komplisiert durch die große Veränderlichkeit und Empfindlichkeit der Substanzen gegen-

<sup>4)</sup> Aus diesem Grunds sind Angaben über den Schmelapunkt der Arsenoverbindungen mit Vorsicht aufenvelanen) keinenfalls genügt die bloße Bestimmung desselben zur Identifisierung.

über physikalischen Einfitesen (Wärme) und chemischen Agentien. Bo oxydieren sich diese Arsenoverbindungen selbst im festen Zustande je nach der Konfiguration des Molakula, schueller oder langsamer an der Luft'), noch stärker natürlich in Lösung, besonders in Geggewart von Alkali. Wasser, sowie überhaupt hydroxylhaltige Lösungsmittel bewirken in Verbindung mit Sauren oder Alkalien (ie nach der Ratur der Substituenten) auch unter völligem Luftabschluß bei vielen substituierten Arsenoverhindungen, in der Külte allmühlich, in der Warme schneller, eine sehr komplizierte Zersetzung; es entstahen dabei stärker gefärbte Produkte, die gans neue Rigenschaften besitzen und noch nicht nither unterwicht worden sind [Ehrlich, Bertheim, B. 44, 1268; 45, 765]. Bedenki man, daß nun außerdem die substituierten Arsenoverbindungen alle diejenigen Reaktionen seigen, die ihren suhstiinierenden Gruppen eigen eind, so kann man eich ein Bild von der außerordentlichen Beaktionefähigkeit dieser Körperklame machen.

Rinen thulish aktiven Charakter seigen nun die substituierten Areenoverbindungen nach den Untersuchungen Ehrlichs auch in ihrem biologischen Verhalten. Der Toxisität nach stehen de swischen Arsinskuren und Arsinoxyden; sie sind einerseits viel toxischer als die entsprechenden Arsinskuren, anderseits weniger toxisch als die Arsinoxydverbindungen. Hin Gehalt an Arsinoxydverbindung muß deher die Toxisität des Arsenokörpers erhöhen. Run sind, wie oben ausgeführt, die Arsenoverbindungen leicht oxydabel; bei Lufisuiriti bilden sieh aus ihnen größere oder geringere Mengen Arsinoxydverbindung. Solohe Prilperate werden daher eine erhöhte und wechselnde Toxisität seigen. Für die Praxis folgt daraus die Notwendigkeit, beim Arbeiten mit Arsenokörpern alles zu vermeiden, was eine Oxydation der betreffenden Bubstans sur Folge haben könnte: denn eine sichere Dosierung ist neitrlich nur mit einem Stoff von konstanter Torkelitä möglich. — Was nun die . Wirkung der Amenoverbindungen auf Parasiten anlangt, so ist diese gans andere geartet als bei den Areinsturen. Leiziere wirken nach Ehrlich direkt überhaupt nicht ein, sie müssen erst im Organismus des Parasitentragers eine Veränderung, Reduktion, erleiden, um in Aktion zu treten. Im Gegeneutz dazu enthalten die Arzenoverbindungen ihr Arsen schon in der dreiwertigen Form ), in der es nach Ehrlich einzig

<sup>7</sup> Will men eie unverändert aufbewahren, so muß men sie daher in evakuierte oder mit einem indifferenten Gase guiglijn Röhrchen einstimuten.

<sup>7).</sup> Dies teifft ansk für andere Klassen primiterr Atsinverbindungen, jasbenondere für die Arainoxydyerbindungen zu, und inizichlich vermögen auch diese, wie früher erwähnt, eine direkte und sehr energische Wirkung auf die Protosom aus-

und allein von den Chemoseptoren der Parasiten gebunden werden kann. Ihre Wirkung charakterisiert sich daher als eine direkte; die wirkunge Substans wird dem infisierten Körper als solche sugeführt, die Mühe der Reduktion wird ihm abgenommen und damit gleichmitig ein Mement der Unsicherheit, hervorgerufen durch das verschieden starke Reduktionsvermögen der einselnen Individuen, beseitigt oder mit anderen Worten eine weit sinherere Dosierung erzielt. His sind also die Arsenoverbindungen als Heilmittel den Arsinskuren überlegen. Der strenge Beweis hierfür liegt in der von Hhrlich aufgefundsnen Tatssche, daß ein gegen Arsinskuren, z. B. Acetarsenlishure, gefestigter Trypanosomenstamm durch Arsinskuren nicht mehr beeinflußt wird, durch gewisse Arsenoverbindungen aber noch sur Abtörung gebracht werden kann. [Weiteres siehe unter Arsenophenylglyein, Arsenophenyl-thloglycolskure, Salvarsen.]

#### a) Halogenierte Arsenoverbindungen.

4,4-Dijodarsenobensol, J.Q.H., As = As.Q.H., J.

4-Jodphenyl-mainenyd (s. d.) wird in komentrierter Lösung mit 7—8 Tellen phosphoriger Sture 19 Stunden auf 180° erhitst. Das Rasktionsprodukt ställt eine galbe Substanz dar, die bei 145—150° schmilst und in organischen Lösungswitteln unbisich ist [Mameli, Patta, C. 08, II, 1886].

### β) Mitrierte Arsenoverbindungen.

8,8'-Dinitro-argenobennol, MO, C.H., As = As. C.H., MO,

10 g 3-Mitrophenyl-amineture worden mit Wasser und 40 g kristallisierter, phosphoriger Stars im Bombenrokr 19 Standen auf 115° erbitet; der ausgembisdene gelbe Kürper wird abfiliriert, mit heißem Wasser völlig ausgewassen und getrocknet. Man erbilit so 80% Ausbezie, während beim Arbeiten im offenen Gefäß die Beaktion unvolletändig verläufe.

Das Dinitro-arassobamol blists ein gelbes, schweres Pulver, unlöslich in fast allen Lösungsmitisch. Beim Ministen verpufit es, ohne vorher en schmelnen, und binistikht eine veluminise Kohle. Durch Balpaterskure wird es zur Mitro-phenylarsinskure oxydieri, beim Koshen mit Wasser und Schwefel bildet es Mitrophenyl-arsindisulfid (a. d.), mit Brom entsicht Mitrophenyldibromarsin, mit Ohlor Mitrophenyl-arsintetrachlorid, des durch Bekandeln mit überschüssiger Arsenoverbindung in des Dichlorarein übergaht [Michaelis, Losener, B. 27, 268].

8.8'-Dinitro-4,4'-dimethyl-arsenobeneol,

 $MO_{\bullet}$ ,  $O_{\bullet}H_{\bullet}(OH_{\bullet})$ , As = As,  $O_{\bullet}H_{\bullet}(OH_{\bullet})$ ,  $MO_{\bullet}$ 

R g S-Mitro-4-methylphocylaindrellare worden mit 90 g Wasser und 90 g phosphoriger Store 94 Stunden im Bembeurohr im Wasserbad eridist. Der gebüldete

suibes. Bisher labon sich allertings, was hier aur hars engedestet wurden kans, die Arsinoxyde im Heilvereuch siets weniger günstig erwissen als die Arsenoverbindungen und daher sind verläufig zur die leisteren in die Therepie eingeführt werden.

Misdaushing wird shillirieri, mit kaltam Wasser gewasshen und im Bulkkutor getrockasi.

Die Subsines stellt ein feines, gelbes Pulver dar, unföslich in allen Lösungsmitteln; serseigt sich bei 165°. Beim Erhiteen auf dem Platinblach verpufft eie unter Historiessung sehr voluminöser Kohle. Bildet mit Brom in Chloroformsuspension das Bromarsin, NO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>). AnBr<sub>2</sub> [Michaelis, A. 200, S10].

7-Dinitro-2,5,9,5'-tetramethyl-arsenobensol,

 $HO_a \cdot O_a H_a(OH_a)_a \cdot Aa = Aa \cdot O_a H_a(OH_a)_a \cdot HO_b$ 

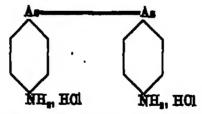
entstaht ebenfule durch Reduktion der entsprechenden Arstnetture, der Mitro-2,3-dimethylphenylarsinetture, mit phosphoriger Mure im Rohr und ist ein gelbes, bei 165° massmanskaturades Pulver, des bei sifirkerem Erhitsen verpufft [Michaelis, A. 220, 228].

### 7) Amino-arsenobensole.

4,4'-Diamino-arsenobensol, p-Arseno-anilin,

 $H_aN.O_aH_a.A_b = A_b.O_aH_a.NH_a.$ 

Diese Verbindung ist auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Die reine freie Base erhält man direkt als hellgelben, mikrokrisiallinischen Miederschlag, wann man eine methylelkoholische Lösung von 4-Aminophenyl-arsinoxyd mit Natriumamalgam redusiert; man het dam nur noch vom Queckulber su trennen, mit Methylelkohol und mit Wasser auszuwaschen und im Vaknum su trocknen. Andere Reduktionsmethoden führen samächet zu Saluen des Arseno-anilins. So liefert Amino-phenylarsinoxyd mit Zinnehlorür-Salusäure einen schön gelben Niederschlag, der des Diehlorhydrat des Diamino-arsenobensols derstellt:



Durch Behandlung mit Naironlange erhält man daraus die freie Bess. Man kann auch statt von dem Arsinoxyd von der Aminophenylarsinsäure ausgehen. Wählt man Zinnehlorter als Reduktionsmittel, so ist Zusetz eines Katalysniors erforderlich, weil dieses Reagens auf die Arsinature in der Kälte zu iräge einwirkt, in der Hitze aber Zersetzungen hervorruft. Als katalytischer Beschleuniger dient Jodwasserstoff; seine Wirkung beruht darauf, daß er die Arsinature sundehet som Arsinoxyd, BAsO, baw. Arsinjodir, RAsJ, reduziert, unter Freiwerden von Jod. Das Zinnehlorte regeneriert min einerweite den Jodwasserstoff immer wieder, anderseits reduziert es die gebildete Arsinoxydverbindung mit

Leichtigkeit zur Arsenoverbindung. He resultiert auch hier das Dichlorhydrat des p-Arsenounilins, allerdings nicht im reinen Zustande, sondern gemischt mit Jodhydrat (und vielleicht noch mit einer Jodarsenoverbindung, RASJ—ASJR); durch Behandaln mit Natronlauge liefert en jedoch die freie Base in reiner Form. — Die Anwendung eines Katalysators erübrigt sich, wenn man die Aminophenyl-arsineture mit Natriumhydrosulfit reduziert. Man löst zu diesem Ende die Saure in 1 Mol währiger Natronlauge und digeriert mit überschüszigem Hydrosulfit bei Gegenwart von Magnosiumsals bei 50° so lange, bis die Niederschlagsmange sich nicht mehr vermehrt; dann wird abgesaugt, ansgewaschen und getrocknet. Das Produkt ist in diesem Falle ein basisch-schwefligsaures Sals von der Zusammensetzung:

[NHa.O.Ha.Aa:Aa.O.Ha.NHalaHaBOa.

Mit Natronlange geht es ebenfalls in die freie Base über, die allerdings in diesem Falle ein waniger gutes Aussehan seigt.

Auch auf dem Wege der Kondensstion, durch Zusammenbringen von 4-Amino-phenylarsin und 4-Amino-phenylarsinoxyd in währig-salessurer Lösung und nachberiges Ausfällen mit Natriumsceint ist Diamino-arsenobensol erhalten worden:

 $NH_{1} \cdot O_{2}H_{4}A_{3}H_{1} + NH_{2}O_{4}H_{4}A_{3}O \Rightarrow (NH_{2} \cdot O_{2}H_{4}A_{3})_{2} + H_{2}O$  [D.R.P. 254 187].

Das Dismino-sreenobensol bildet ein hellgelben, mikrokristallinisches Pulver, das um 260° schmilst. He ist unlöslich in Wasser und währigen Alkalien, sehr wenig löslich in Methyl-, Asthylslichel, Aceton, Acther, gar nicht in Kohlenwasserstoffen. Löslich in kultem Hissenig, besonders leicht bei Zusetz einiger Tropfen Wasser; die hellgelbe Lösung sersetzt sich beim Hrwärmen unter Abscheidung eines rotbraumen Miederschlage. Löslich farner in 50° siger Besignene und in Pyridin; die (hinrelehend) essigsauren Lösungen lassen sich beliehig mit Wasser verdünnen, während die Pyridinlösung durch Wasser stark gefällt wird. In stark verdünnter überschüssiger Salzeinre ist das p-Arsenoamlin als Base leicht löslich; starke Säure fällt aus diesen Lösungen das Chlorhydrei als gelben, flockigen Niederschlag; Alkalien sowie Nakriumscokst scheiden die Base wieder ab.

Oxydationsmittel wirken sehr leicht auf die Verhindung eins Wasserstoffsperoxyd in alkalischer (oder emmoniskalischer) Suspension sowie Jod in essigneurer Lösung führen sie gleit in Aminophenylaminsture über. Das Diamino-sraunobensol ist so leicht oxydabel, daß es kriftig redusierend wirkt; so redusiert es ammoniskalische Hilberiösung bereits in der Külte. Is seigt famer die Reskrionen der primären Aminogruppe, läße sich also dissotieren und in Asofarbetoffs über-

führen und kondensiert sich mit Aldehyden sowie mit β-Naphtochinonsulfosiure.

Von den Balsen des Arsenosadins wurden oben schon erwähnt das Dichlorhydrat sowie das basische Sulfit. Ersteres ist ein schin gelbes, kristallinisches Pulver, das von ca. 151° an sich unter Dunkalfärbung an sametsen beginnt. He löst sich, wohl infolge hydrolytischer Speltung, in reinem Wasser nicht klar auf, wird aber von hinreichend verdünnter Selesture (ca. 14) leicht aufgenommen. In starker Salesture sowie in organischen Solvenzien ist es nicht löslich. Das basische Bulfit ist ebenfalls in Lösungsmitteln wenig löslich, auch mit Eastgrature oder stark verditunter Salvature ist es schlecht in Lüsung an bringen, withrend mit starker Solanture leicht Zernetzungen eintreten, Brythnung verdient endlich noch das sohwefelsaure Sals. Dieses ist in Wasser und verdünnism Sturen Außerst achwer löslich; deher geben selbet sehr vardinnte, essig- oder selmeure Lösungen des Arsenoazilina mis Schwafelature (baw. Sulfatan) einen Miederschlag, eine Higentämlichkeit, die übrigens auch enderen Artenobasen sukommt (z. B. dem 8.8'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobersol) [Mhrlish, Bertheim, B. 44, 1262-1268; D.R.P. 206057, C. 09, I, 968].

He sel noch besonders derauf hingowiesen, daß die Muttersubstanz des Diamino-sussenbenzule die in Form ihres Natriumsalzes i therapeutisch angewandte Arsanilature ist; dieselbe erfthri durch die Reduktion zum Arsenekörper eine außerordentliche Steigerung ihrer Toxizität, etwa auf den 80-40fachen Wert [H., B., loc. cit.; Bhrlich, B. 49, 27].

# 3) Asylierte Amino-arsenobenzole.

Areano-oxamilature, HO<sub>2</sub>C.OO.RH.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.As w.As.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.NH.OO.OO<sub>2</sub>H.

Man list einemeits Oxamilarsinsture (a.d.) in Wasser unter Sugabe von

Rairiumaestat, anderests Natriumhydrosulfit in Wasser, vansist jede Lösung

mit dem meintsehen Volumen gustitigter Kochminismag und kühlt ein auf — 15°

ab. Nun gibt man die Fitzuigkeiten annammen und Mist 94, Stunden bei — 15°

stehen. Der entstandene hellgebe Siedersching wird abflichert und mit Wasser gewassen, So dargestellt, ist die Areaso-oxamilature in Alkalion löslich; durch

Brotzmen mit denselben wird sie jedoch in eine unlösliche Verbindung übergeführt [D.R.P. 906 087, O. 08, I, 968].

# e) Argeno-arylglycine.

p-Arseno-phenylglyein,

 $HO_0O.OH_a.NH.O_aH_a.\Delta = \Delta a:O_aH_a.NH.OH_a.OO_aH.$ 

Phenylglyeinersinsture wird in withriger Lösung in gelinder Wirme mit überschützigem Katriumhydrosulfit bei Gegenwart von Magnesium-

<sup>&#</sup>x27;) Unter dan Harram "Aimsyl", "Armentini" mey."

sals reduciert. Der Niederschlag wird abgemugt, mit Wasser gewaschen und sur Beinigung in überschünziger Soda gelört. Durch Ueberstätigen mit Henigature scheidet sich das Arsenophenylglyrin aus dieser Lösung als rotbrauner Niederschlag ab; nach dem Trocknen und Zerreiben bildet es ein rotbraunes Pulver, das in Alkalien leicht löslich, in Alkohol, Aether, Bensol und in verdünnten Sturen unlöslich ist [D.B.P. 206067, C. 09, I, 968].

Das Dinatriumsals') des Amenophenylglyeine kann durch Lösen der Subetans in der erforderlichen Menge starker Natronlange und Fällen mit Alkohol erhalten werden. Es ist ein mikrokristellinisches, lebhaft gelbes Pulver, das in Wasser sehr leicht mit neutraler, höchstens gans schwach alkalischer Reaktion löslich ist. Es ist sehr veränderlich; an der Luft fürbt es sich sehr schnall bräunlich und enthält alsbald beträchtliche Mengen des weit giftigeren Phenylglycinarsinoxyds. Unverändert aufbewahren läßt sich die Substans nur in möglichet hoch evakuierten, sugeschmolsenen Röhrchen.

Das Arsenophenylglycin ist die erste Arsenoverhindung gewesen, deren biologisches Verhalten in eingehendster Weise von Ehrlich und seinen Mitarbeitern studiert worden ist. He erschien für diesen Zweck geeignet, well das neutrale, leicht wasserlösliche Natriumsals eine bequeme Anwendung gestatists, hauptelichlich aber deshalb, weil diese Substant eine relativ sehr geringe Toxisität mit einer sehr starken Wirksamkeit verbindet. Nach Ehrlich [B. 49, 17-47] Z. f. angew. Chemis 23, 2 ff.; C. 10, I, 1983] besitzen die Trypanosomen einmal eine mit dem (dreiwertigen) Arsen resgierende Gruppe, den Arsenoceptor, dann aber eine weitere Grupplerung, die den Masiga Bureres i verankeri, den "Aceticoceptor"; sie werden daher vom Azemophenylglycin gleichseitig an awei Stellen angegriffen, gleicheam mit einer "Beißrange" gepackt. Infolgedessen ist das Arsenophenylglyoin vielen anderen Stoffen in seiner Heilwirkung überlegen; as vermag selbet dann noch Heilung zu bewirken, wenn die Versuchstiere durch einen gegen Arsinsauren (Atoxyl, Arsacetin) gefestigten Trypanosomenstamm, der also durch diese Arsenikalien in keiner Weise mehr beeinflußt wird. influiers sind. Das Wesen eines solchen festen Stammes sicht Bhrlich darin, das der Arsenoceptor eine "Binsishung", eine Verminderung seiner Avidität erfahren hat, so daß er das Arsen schwerer an gich gieht. Im Organismus des Versuchstieres ist deher in dissem Falle von den beiden möglichen Reaktionen: Bindung des Arsens durch den Parasitan baw. Bindung des Arsens durch die Körpersellen

<sup>&</sup>quot;) Biewellen auch als "Spirmen", "Spirmyl", "418" beseichnet.

des Parasitenträgers die letztere bevorzugt, das Arsenikale wird gleichsem "abgelenkt" und der Parasit bleibt unbesinflußt. Ganz anders im Falle des Arsenophenylglycins: dadurch, daß hier der Essigsäurerest vom Accticoceptor gebunden wird, wird der Heilstoff wieder an das Trypanosoma "herangebracht" und kann nun die abtötende Kraft des Arsenrestes wieder betätigen.

Diesen theoretischen Betrachtungen entsprechen die mit dem Arsenophanylglycin erzielten Heilresultate. Bie sind bei trypanosomeninfisierten Tieren anßerordentlich glänzend [vgl. Rochl, Zeitschr, f.
Immunitätsforschung und experimentelle Therapie, 1. Tell, Bd. 1, 688
(1909), C. 09, I, 1257]. He gelingt hier, einen Organismus, dessen Blut mit
Trypanosomen geradesu überschwemmt ist, mit einer einzigen Injektion
su sterilisteren und der danernden Heilung susuführen (Ehrlichs
"Therapia sterilisans magna"). Weniger günstig waren die Hrgelmisse in der Humanmedisin, wo die Subetans insbesondere gegen
Schlafkrankheit, Syphilis und spätsyphilitische Hrkrankungen (Paralyse)
versucht worden ist. Die Verhältnisse liegen eben beim Menschen weit
komplisierter als beim Tier, und das Problem der Sterilisierung und
Heilung wird durch viele störende Momente, wie spesifische Ueberempfindlichkeit, Degenerationsprozesse an lebenswichtigen Organen usw. außerordentlich enehwert (Ehrlich).

Auf die biologisch-medizinische Literatur über Arsenophenylgigein kum hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt seien nur noch zwei Arbeiten, die sich mit dem Schioksal der Substanz im Körper und den Ausscheidungsverhältnissen beschäftigen, nämlich: Fischer, Hoppe, O. 10, I, 44 und Breinl, Nierenstein, O. 10, I, 292.

p-Arseno-o-tolylglysin,

HO,O.OH, RH.O,H,(OH,)A, = As.O,H,(OH,), MH.OH, OO,H.

In entrishi durch Raduktion der Tolylgiyelnambellere mit Natziumbydromität bei Gegenwart von Magnediumals und bildet ein gelbbraumen Pulver. In Wasser und den meisten organischen Solvenzien ist es nicht löslich, es löst eich aber leisist in kaustischen und kuhlansauren Alkalien; schwärzt eich beim Erhitsen über 200° [D.R.P. 212 208, C. 09, 11, 486].

() Alkylierie Amino-areenobensole.

4,4'-Tetramethyldiamino-areanobensof,

 $(OH_{\bullet})_{\overline{A}}$ ,  $O_{\bullet}H_{\bullet}$ ,  $A = A \bullet$ ,  $O_{\bullet}H_{\bullet}$ ,  $\overline{A}(OH_{\bullet})_{\bullet}$ .

Man versetzt eine alkoholische Lösung von Dimethylamino-phenylaminoryd nach und nach unter schwachem Erwirsten und lebbadten Schüttein mit einem starken Urberschuß von 8-4 frigum Mairitmanulgam. Mach 12 Simulen wird die nongauchiedene Substans abslitziert, mit Wisser gewaschen und getrocknet. Kur Rahrigung lieb man in Chloroform und fälle mit-klimbolt. Gelbes, körzig kristalli-

nimbes Pulver vom Sm. 202°, leicht löstich in verdinnten Säuren, aus denen es darch Alkali unverändert wieder abgembieden wird. Oxydiert sich an der Luft sowohl im festen Zustand wie in Lösung leicht sem Arzin'oxyd. Mit kommentrierter Salasiure im Bohr mehrere Stunden auf 180° erhitzt, wird es unter Abscheidung von freien Arsen und Bildung von Dissethylanilin und Arzentzichkeild völlig nemiört:

 $8\left(OH_{a}\right)_{a}\overline{M}\cdot C_{b}H_{4}\cdot \Delta_{0}:\Delta_{0}\cdot C_{b}H_{4}\cdot \overline{M}(OH_{a})_{a}+6\cdot HOI=6\cdot C_{a}H_{4}\overline{M}(OH_{a})_{a}+2\cdot \Delta_{0}CI_{a}+4\cdot \Delta_{0}$ 

Das anlanaure Sala wird als rots, kristallinische Masse erhalten, wurn man die Bass bis sur Sättigung in Sakadure löst und nun im Vakuumsmikkator über Kalk und Sokwefakture verdunsten läßt. Das Calorhydrat ist in Wasser leicht lüchtich und oxydiert sich in der Luft resch sum sakasarun Sala des Dimethylaminophenylareimoxyds [Michaelis, Rabinerson, A. 276, 144].

## Hemeloge Yerbindungen. Tabelle 18.

Name and Formal	Bm.	Ridengresion	Literatur- augubin
4.4'-Teiralithyldiamino-amenobassol $(O_1H_2)_1$ iff $:O_2H_4$ . As $=$ As $:O_2H_4$ . $M(O_2H_2)_2$	180*	Am Dikkiylamino- phaylaminosyd durch Rabakilon mit Matrian- amalgam	Michaelis, Rabiner- son, A. 376, 147
4 4'-Tetra methyldiamine-2, 2'-diluem- aresnebemol Br.>C,H, As = As, C,H, Sr(CH,),	285*	Am den eni- sprobæden Arsix- oxyd mittels Natriumanalgam	Mross- kowski, Dim, Rostock 1910, S. 48
4.4'-Tetramethyldiandno-8.5'-dimethyl- amemobrasol (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P. C.H. As = As. O.H. (OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	75*	Durch Reduktion des Araksoxydes mit phospheriger Skins in alkaholischer Läung	Misbaelis, A. 200, 800 Mross- kowski, Dim., 8, 48
4,4'-Tetramethyldiamino-2,9'-dimethyl- armnobensol	188*	Aus dem Aminesyd mis Hairinn- amalgam in Alkohol	Mroos- kowski. Dies., B. 59
4.4'-Teiramethyldiamino-aressemmphialin (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> M , $O_{10}H_4$ , $Aa = Aa$ , $O_{20}H_4$ , $M(OH_2)_2$	148*	Am den Aminenyd mir Mairium- amalgam	Founds, B. 50

# n) Oxy-arsenobenzole.

4,4'-Dioxy-arsenobensol, p-Arseno-phenol, HO. C.H. As = As. C.H. OH.

4-Oxyphenylardinatures Natrium wird in währiger Lösung in gelinder Wärme und bei Gegenwart von Magnesiumsels mit Natriumhydrosulfit redusiert. Das in gelben Flocken anegeschiedene Arsenophenol wird abfiltziert und anegewaschen. Getrocknot bildet es ein gelbbraums Pulver, das sieh über 200° dunkel fürbt und sersetzt. He ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Asther, unlöslich in Benzol, Chloroform, vardünnten Mineralsäuren, dagogen leicht löslich in Natronlauge [D.R.P. 206456, C. 09, I., 964]. Leichter entsteht die Substanz durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf 4-Oxyphenylarsinoxyd [D.R.P. 218594, C. 09, II, 1098].

Das Dinstriumsels des Arsenophenols kann durch Lösen der Substans in der erforderlichen Mange starker Natronlauge und Fällen mit Alkohol als ein gelbes Pulver erhalten werden; es ist leicht löslich

in Wasser, schwerer in Methyl- und Asthylalkohol.

Das Arsenophenol vermag nach Beobachtungen Ehrlichs bei Mäuse spirillen eine gewisse günstige Beeinflussung auszußen. Diese Feststellung ist einer der Ausgangspunkte für die Synthese des Balvarsans (= selzeures Arseno-aminophenol) durch Hhrlich und seine Mitarbeiter geworden; in systematischer, che motherapeutischer Arbeit gelang es, die Atomgruppierung OH. C.H. As derert zu modifizieren, daß die spirilloside Wirkung maximal gesteigert, die schweren Nachteile des Arsenophenols (Schwierigkeit der Reinderstellung, hohe Giftigkeit, Enfersie Avidität zum Sauerstoff, wobei das hochtorische und heftige Entstudungen hervorrufende Phanolarsinoxyd entsteht) aber auszuschließen. [Vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 45, 756; Ehrlich, Hata, Chemotherapie der Spirillosen, B. 18 und 128, J. Springers Verlag].

8,5,8',5' - Tetrachlor - arsenophenol, 8,5,8',5' - Tetra-brom-arsenophenol, 8,5,8',5'-Tetrajod-arsenophenol,

entstehen analog dem Arsenophenol durch Reduktion der entsprechenden dihalogenierten Oxyphenylarsinskuren mit Natriumhydrosulfit und stellen hellgelbe Pulver daz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkulien löslich eind und sich beim Erhitsen über 200° sersetzen. Durch den Einfeits der beiden Halogenatome in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe ist der sanre Charakter der letzteren derart verstärkt, daß die (in Wasser leicht löslichen) Alkalisalise neutzal reagiaren [D.R.P. 235 480, C. 11, II, 179—178]. Bemerkanswert ist, daß die jodiente Verbindung eine schwächere Wirkung auf Trypanosomen, aber eine

stärkere auf Spirillen ausübt als das Amenophenol [Hhrlich, Hata, Chemotherapie der Spirillesen, S. 124].

4,4'-Dimethoxy-arsenobensol, p-Arseno-anisol,

 $_{u}$ HOO. $_{H_{u}}$ O. $_{A}$ A = A. $_{A}$ H $_{u}$ O. $_{A}$ H $_{u}$ O. $_{A}$ HO

emistain and der 4-Methoxyphanylaminalure durch Erbitum mit en. 10 Teilen phenpheriger Shure und wenig Wesser im Bombenruhr auf 100°. Gelbes, fast amorph ansubendes Pulver, das bei 200° unter Kerseinung schmitzt [Michaelis, A. 230, 999]. 4,4'-Dikthoxy-arsenobenzol, p-Arseno-phenetol,

 $Q_H_0 \cdot Q_H_1 \cdot A_1 = A_1 \cdot Q_H_1 \cdot Q_H_2$ 

Darsiellung durch Reduktion des Asthoxy-phenylauthoxyds. Gelbes, nur selwer rein zu erhaltendes Pulver, des leicht handg wird [Michaelis, A. 880, 800].

p-Arseno-phenoxyessigsEure,

 $H_0O_0H_1.0.0H_1.\Delta = \Delta_0.0H_1.0.0H_2.00H_1.00H$ 

Man löst des Dinatriuments der Phononyenig-arsinelure in Wasser und redusiert mit übereitänigem Katriumhydrosolitt bei 45° und bei Gegenwart von Magneduments. Die ausgeschiedene Aretnoverbindung wird abgesongt und Kulgenwarten. Durch Lösen in der erforderlichen Mange starter Hairvalangs und Fällen mit Alkohol Bibt sie sich in ihr Dinatriumsalle überführen. Dieses ist ein gelbes Pulver, in Wasser leicht, in Alkohol sehwer hälteh; die wäßeige Lösung seheldet auf Zostin von Heilgebure die freis Aretno-phanonyenigstere als gelben, volumisten Riederschlag ab [D.R.P. \$18970, O. 09, II, \$100]. (Biologiethes Verbalizm; vgl. units.)

p-Arseno-phonylibioglykelshure,

 $HO_{1}O.OH_{1}.8.O_{1}H_{1}.A_{1} = A_{1}.O_{1}H_{1}.8.OH_{1}.OO_{1}H.$ 

Phenylthlogiykol-p-aminiture wird sumbabet durch liewirmen mit Phenylhydrasin in methylalkoholischer Lüsung zur Arsinoxyd verhindung reduziert. In die erträtete Lüsung trägt men jeist Raisiumamalgam ein; es volksicht sieh dams die Reduktion zur Arsenoverbindung und des Produkt scheidet sieh in Form seines Dinatriumesluse zur, das men abflittiert und mit Methylalkohol wischt. Es ist ein gelbes Polver, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; seine währige Lüsung giltt mit Mineralature eines volkschen, gelbes Riedenshlag der freien Arseno-phenyltklogiykohelure [D.R.P. 216 270, O. 68, II, 2108].

Die beiden suleist beschriebenen Substanzen, die Ameno-phenoxyemigskure und die Arseno-phenylthioglykolskure, enthalten beide, wie das Arsen op hen ylg lycin, neben der Amenogruppe den Essigskurerest. Demenisprechend sind sie, im Rinklange mit der für das Arsenophenylgiycin (s. d.) entwickelten Theorie, von großer Wirksamkeit auf Trypanosomen und vermögen noch gegen Arsinskuren (Atoxyl, Arsecetin) gefestigte Stämme zu vernichten [Ehrlich, Z.f. angew. Chemie 23, 2ff.; O. 10, I, 1888].

4,4'-Dioxy-8,2'-dim othyl-armonobensol, Armono-krosol, HO.QH,(HI).As = As.QH,(OH).OH.

Man 18st 4-Ony-8-methylphonylamineture in cives 1 Mol widniger Raironlange und reduniert mit Rairiumhydrostifit bei 80° und bei Gegenwart von Magnesianselle. Die tengeschiedenen Flocken werden abgunngt und angewinschie. Im getroeinstem Stetende bildet der Körper ein gelbrotes Pulver; sein Verhelten entspricht dem den Arsono-phonolog, von dem er ein Homologes dansiells [D.R.P. 208456, C. 08, I, 984].

#### 4) Carboxylierie Arsenobensole.

4,4'-Disectsmino-3,5'-dicarboxy-arsenobensol, Arseno-acet-authranileEure,

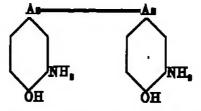
OH, OO, NH OO, OH, OO, H

Assizuihraul-aminature wird mit Wasser und Matriumassini in Lösung gebracht und mit überschlesigem Matriumhydrosulät bed 20—40° reduziert. Wenn die Mange der amgeschiedenen Substans sich nicht mahr vermehrt, wird abgesangt und mit Wasser amgewassina. Getroeknet bildet die Verbindung ein hellgelbes, in Wesser unlästliches, dagegen in Alkalien Reitsches Pulver; friech gefüllt ist die anach in Alkalieh [D.R.P. 219 205, C. 00, II, 485—486].

# t) Arsenoverbindungen des ortho- und para-Aminophenols.

In diese Gruppe gebören die surzeit wichtigsten Arsenoverbindungen, des Salvarsan mit den ihm am nächsten stehenden Derivaten, seine Isomeren und Homologen.

8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-araenobenzol [Base des Bal-versans].



Zur Synthese dieser Substanz geht man von der 8-Nitro-4-oxyphenylazzinskure (s. d.) aus. Sie liefert durch partielle Reduktion sunschst die 8-Amino-4-oxy-phenylazzinskure, aus der man durch gelinde Reduktionsmittel des 8-Amino-4-oxy-phenylazzinoxyd



arhalt. Dieses gibt mit Zinnehlertir-Salmaure einen Riederschlag von salzsaurem, mit Nakimmhydrosulfit einen Riederschlag von freiem Diamino-dioxy-arsenobensel. Sahr gut läßt sich die Reduktion des Arsinoxyds auch mittals 4 feigem Natzimmamalgam bewirken. Man arbeitet in währiger Lösung, die man awsekmäßig wegen der Empfindlichkeit der Aminophenole und des Arseno-aminophenole im besonderen in alkali-

schen Medien stets schwach energenuer hält; die Bese scheidet sich dabei als gelber Niederschlag ab.

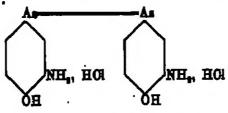
Die bisher besprochene Darstellungsmethode des Diamino-dioxyarsenobeusols charakterisiert sich als eine stufenweise Reduktion der Nitro-oxy-phenylarsinature. Die verschiedenen Phasen des Proxesses lasson sich nun auch in eine einsige Operation ansammenfassen, derart, daß keine Zwiechenprodukte in die Errecheinung treten. Eine solche Totalreduktion der Nitrophenolamineture, bei der sowohl die Nitrogruppe sur Aminogruppe als auch der Aminaturerest sur Aramogruppe reduziari wird, lifit eich durch Natriumhydrosulfit bewirken. Men lost die Amineture in Wasser und ca. 2 Mol währiger Natronlauge und digoriers bei 55-60° mit einem starken Ueberschuß an Natzinmhydrosulfit unter Zusetz von Magnesdumchlorid, bis die Menge des gebildsten, mikrokristallinischen, galben Niederschlage nicht mehr zunimmt. Hierauf wird abgemugt und mit Wasser sehr gut ausgewaschen. Man erhält so ein Rohprodukt, das swar noch durch Asche (besonders Calciumaalse), durch schweflige Store, sowie geringe Mengen am Arsen geschwefelter Substanzen varunreinigt ist, aber zur Darstellung des reinen Dicklorhydrate dienen kunn [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 756-768; D.R.P. 224 958, C. 10, II, 701—702].

Auch auf dem Wege der Kondensation, durch Minwirkung von 8-Amino-4-oxy-phenylarsin auf 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd, ist 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobansol erhalten worden:

$$(NH_a)(OH)C_aH_a \cdot A_BH_a + OA_B \cdot C_aH_a(OH)(NH_a)$$
  
=  $(NH_a)(OH)C_aH_a \cdot A_B \cdot A_B \cdot C_aH_a(OH)(NH_a) + H_aO$ 

[Kahn, Chem. Zig. 1912, 1099; D.R.P. 254187]. (Betraffs der Eigenschaften der Base vgl. den folgenden Abschnitt.)

Salasaures 8,8'-Dinmino-4,4'-dioxy-araenobensol, "Salvarean", "606".



Zur Gewinnung des Dichlorhydrates löst man die Rohbese in Methylalkohol und der theoretischen Menge methylalkoholischer Salzsäure, filtziert und rührt die Lösung in ein mehrfaches Volumen stark gekühlten Aethers ein, Alle diese und die folgenden Operationen sollen unter möglichetem Luftsbechluß vorgenommen werden. Das als feiner, mikrokristallinischer, fahlgalber Niederschlag ausgeschiedene selmanre Sals wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsture und Paraffin getrocknet, worauf es sofert in hochsvakuierte oder mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhrchen einsmehmelsen ist.

Das sakmure Dismino-dioxy-arsenobensol ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Asthylanglykol, Glycarin, wenig löslich in Asthylalkohol, sehr wenig in Elsessig, Aceton, Asther, konsentrierter Salzsture.

Die gelbe währige Lösung rengiert saner auf Lackmus. Fügt man tropfenweise Natronlauge zu, so entsteht zunächst kein Niederschlag; die Fällung beginnt erst, nachdem auf 1 Mol des Dichlorhydrats ca. 1 Mol Natronlauge verbrancht ist. Fährt man jetzt mit dem Alkalizuseis fort, so ist beim Verbrauch von 2 Mol Natronlauge das ganze froie Diamino-dioxy-arsenobensol ausgefällt bei neutraler Reaktion der Flüssigkeit. Mit mehr Alkali geht der Niederschlag wieder klar als Alkali phenolat in Lösung. Wendet man das Alkaliminimum an, also diejenige Menge, die gerade eben hinreicht, die Flüssigkeit wieder völlig zu klären, so rengiert eine solche Phenolatiösung mäßig alkalisch. Durch Kohlensture wird sie gefüllt und trübt sich aus diesem Grunde auch beim Stehen an der Luft; in kohlensaurem Natrium ist nämlich das freie Diamino-dioxy-arsenobensel wenig löslich, unlöslich ist es in Natriumbieserbonst.

Im Gegenesis zum selsseuren Sels ist das schwefelsaure Diamino-dioxy-arsenobensol sehr schwer löslich in Wasser; daher geben selbst verdünnte Lösungen des Chlorhydrais mit Schwefelseure oder Sulfaten einen (gelblichweißen) Niederschlag. Diamino-dioxy-arsenobensol seigt furner sehlreiche Ferben- und Kondensationsresktionen; so gibt es z. B. mit einer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd in verdünnter Selssäure Orangefärbung und alsbeid einen orangefarbenen Niederschlag. Die Reaktion ist auch bei siemlicher Verdünnug deutlich; sie läßt sich weiter verschärfen, wenn man der Aldehydlösung etwas Sublimat sussist, und ist dann gesignet zum Salvarsannachweis in Körpergeweben.

Sehr bedenisem für die praktische Anwendung ist die Taissche, daß das salmeure Dismino-dioxy-aremobensol gleich anderen Arseno-verbindungen leicht oxydabel ist; der Luft ausgeseist, enthält es alebeld einen größeren oder geringeren Prosentsats!) an dem weit toxischeren Amino-oxy-phanylersinoxyd und ist infolgedessen salbet toxischer geworden. Die Injektion solcher Präperste wäre für die Patienten gefährlich; daher muß alles vermieden

<sup>7)</sup> Dertelbe Mile sich tilrimetrieb bestimmen. Vgl. Mhrlich, Bertheim, B. 45, 764.

werden, was eine Oxydation der Substanz bewirken kann, wie Aufbewahrung in anderen als den offizinellen Packungen, längeres Stehen-lassen der Injaktionalösung, Schütteln derselben mit Luft usw.

Bei energischerer Sausratoffsinwirkung auf Diamino-dioxy-ersenobensol, z. B. beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, entsteht Aminooxy-phenylarainsaure, so bei der Binwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, oder wenn man der Lösung des Chlorhydrats solunge Jodlösung zufügt, als des Jod verbraucht wird. Auf der letzteren Beaktion hat Gaebel (Ar. 249, 241—247) eine maßanalytische Salvarsanbestimmung basiert; die gafundenen Werte fallen jedoch etwas zu niedrig aus, wie dies von Ehrlich und Bertheim schon früher beim Diamino-arsenobensol beobachtet wurde [B. 44, 1968].

Im festen Zustand ist das Dichlorhydrat bei der Aufbewahrung in den gesigneten Ampullen durchaus haltber; weniger gilt dies für seine Lösungen. Namentlich sind die alkalischen Phenolatiösungen anch bei vollständigem Luftabschluß sehr veränderlich. Sie erleiden beim Stehen die gelegentlich schon erwähnte verwickelte Zersetzung der substituierten Arsenoverbindungen, indem sie sich rot färben und schlisblich unter völliger Verfärbung der Flüssigkeit dunkelrotbraume Niederschläge von komplisierter Zusammensetzung fallen lassen. Die Anfänge dieses Zersetzungsprozesses sind ehemisch kaum, wohl aber auf biologischem Wege durch die Erhöhung der Toxizität nachzuweisen [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 762—766].

Das salzsaure 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobensol, von Ehrlich und Bertheim im Georg Speyer-Hause dargestellt, wurde von Ehrlich und Hata in eingehendster Weise nach der biologischen Seite erprobt. In folgte die schware Zult der Einführung in die Therapia, worde ein großer Kreis hervorragender Aerste und Kliniker beteiligte. Im Desember 1910 wurde das Mittal freigegeben. In wird hergestellt durch die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchste. M. und unter der geschützten Marke "Salvarsan" in den Handel gebracht. In dient als hervorragendes Spesifikum gegen die schweren Spirillosen des Menschen, insbesondere Syphilis, Framboesie, Recurrung, und ist auch bereits bei anderen Krankheiten, wie Malaris tertisne, ferner in der Tierhellkunde bei der Brustensche der Pferde und der afrikanischen Rotakrankheit mit Erfolg angewandt worden.

Bei der außerordentiichen Bedeutung des Selvemans mögen hier einige weitere Daten ihre Stelle finden. He war ein langer und vielfsch gewundener Weg, den Ehrlich 1) und seine Mitsrbeiter bis zur schließlichen Synthese dieses Prüperstes zurückzulegen hatten. Die Hauptmark-

<sup>7)</sup> Vgl. blema und som folgenden insbesondere Ehrlich-Hais, Chemotherapie der Spirillosen.

steine auf diesem Wege, demen zahlreiche Biappen in der hohen Laboratoriumzummer "606" sum Ausdruck kommen, waren die folgenden:

- 1. Der Arsenosspier der Parasiten vermag nicht das fünfwertige, sondern nur das dreiwertige Arsen zu verankern. He bedeutet daher einen großen Fortschritt, dem arkrankten Organismus die Mühe der Reduktion absunehmen und ihm das Hellmittel gleich in der wirksamen Form der Arsenoverbindung darsubisten.
- 2. Mit Hilfe der arsenfesten Stämme (vgl. unter Arsenophenylglycin) wurde gezeigt, daß die Parasiten außer dem Arsenoceptor weitere
  Chemoceptoren aufweisen, und es wurden ehemische Gruppierungen,
  "Haptophere", gefunden, die von diesen Chemoceptoren gebunden worden.
  Hin Stoff, der außer der toxophoren Arsengruppe einen Haptophor enthält, vermag daher dem Krankheitserreger an mehr eren Stellen, also
  besonders energisch ansogreifen.
- 8. Das p-Arsenophenol wurde als wirken auf Spirillen erkumt, war aber noch mit außerordentlichen Nachtellen behaftet. Durch systematische Modifikation der Atomgrupplerung OH. C.H.As:, in engater Fühlung mit den Tierversuchen, ergab sich als Endresultat, den mit der Minführung einer Aminogruppe in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe ein seutherspeutisches Maximum\* erzielt wird.

So enistend also des Diamino-dioxy-aresnobensol als ein wirkliches Heilmittel. He erfullt die Anforderungen, die men an ein solches stellen muß. Denn es ist nicht organotrop; bei richtiger Anwendung reduzieren sich die Nebenwirkungen auf ein Minimum; eine absolute Unschädlichkeit wird aber wohl ein wirksames Chemikale überhaupt niemals seigen. Dabei ist es im höchsten Grade parasitotrop, genaum genegt spirillotrop, da es ja auf Spirillon eingestellt ist. Diese beiden Punkts kommen sum Ansdruck in dem Verhältnis von heilender Dose zu ertragener Dose, dem Maßstab für die Güte und Brauchbarkeit eines Heilstoffes. Dieses Verhältnis liegt für das Salvarsan besonders günstig, indom man mit einem relativ geringen Bruchteil der ertragenen Dosis Heilung erzielt.

Auf eine sehr wichtige Erscheinung sei noch hingewiesen. Hino große Reihe der bei der Anwendung des Salvarsens beobachteten sog. Nebenwirkungen sind nicht dem Priparat zur Last zu legen. Sie eind vielmehr, worauf zuerst Wochselmann aufmerkaam gemacht hat, eine Folge der Verunreinigung des Wassers baw. der physiologischen Kochsahlüsung, worin die Scheinens zum Zwecke der Injektion gelöst wird, durch Bakterien und deren Endotoxine ("Wasserfehler") [vgl. Ehrlich, Münch, med. Wochenschr. Bd. 68, B481 (1911) und Zeitschr.

f. Chemotherapis, I. Tell, Bd. 1, S. 1 u. ff. (1912)]. Denn die Anwesenheit der letzteren bedingt eine Erhöhung der Toxizität des Salvarsans [W. und N. Yakimoff, Münch. med. Wochenschrift Bd. 58, 2601 (1911); Bd. 59, 124 (1912)]. Achnlich wirken gewisse Chemikalien wie Calciumanize usw. [Gonder, Arch. f. Schiffsund Tropenhygiene Bd. 16, S. 87 (1912)]. Für die Praxis ergibt sich darans die Notwendigkeit, beim Bereiten von Salvarsanlösungen zu Injektionen nur absolut zeines Wasser zu verwenden, wie man es durch Destillation unmittalbar vor dem Gebrauch erhält.

Die Literatur über Salvaren ist außerordentlich umfangreich und kann hier nicht berücksichtigt werden. (Hin Teil ist in den "Abhandlungen über Salvaren", gesammelt und heranegegeben von Ehrlich, Lehmanns Verlag, in Buchform erschienen.) Es seien wieder nur einige Arbeiten erwähnt, die such ohemische Daten bringen.

"Chemotherapio der Spirillosen"; Ehrlich-Hata, Springen Verlag. Reaktionen des Salvarsans; Abelin, C. 11, II, 55. Bressanin, C. 11, II, 1965.

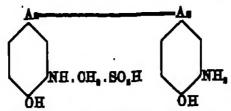
Machweis, Analyse, quantitative Bestimmung; spesiell such im Harn (vgl. auch unter Beskitonen): Heiduschka, Bischy, C. 11, I, 841. Gaebel, Ar. 843, 46; 941 [1911]. Bohrisch, Kürschner, C. 18, I, 449. Merkuriew, C. 18, I, 1795. Lehmaun, C. 18, II, 780.

Ausscheidung: Fischer, Hoppe, Minch. med. Wochmethr., 1910, Mr. 20. Greven, C. 18, H. 1764. Bongrand, C. 18, I, 274. Velenti, C. 18, I, 2049. Abelin, Minch. med. Wochenschr. 1911, 1771 (Mr. 88).

Derivate des 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobensols.

Die Handhabung des Salvarsans ist für den praktischen Arzt keine gans einfache; um die Injektionsfilmigkeit aus dem Handelspräperat zu bereiten, muß man sunächst in Wasser lösen, darauf durch Zussis einer passenden Alkalimenge die Umwandlung ins Alkaliphenolat bewirken; auch reegiert diese Phenolatiöeung alkalisch. He ist daher vermeht wurden, das Salvarsan in eine Form überzuführen, die, bei gleicher Unschädlichkeit und Wirksamkeit, den Vorzug hat, sich in Wasser leicht und mit neutraler Reektion sufsulösen. Verschiedene zu diesem Ende stuggesrbeitete Verfahren haben das Gemeinsame, daß in die Aminogruppe (n) des Diamino-dioxy-arsenobensols ein saurer, salsbildender Reest eingeführt wird.

So last man nach D.R.P. 249726 auf die Base des Salvarsens Formaldehyd und Natriumbisulfie einwirken und gewinnt durch Fellung mit Salvarsen das 8-e-Sulfomethyl-amino-8'-amino-4,4'-dioxy-arsenobenzol

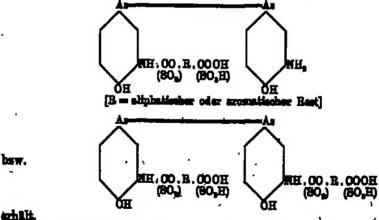


ein hellgelbrotes Pulver, unlöulich in Wasser und Lösungsmitteln. Dieser Körper bildet mit 1 Mol Alkali in Wasser laicht, mit neutraler Reaktion, Meliche Salse, die durch Eindempfen im Vakuum oder Pallen mit Alkohol (Aceton) in fester Form gewonnen werden können.

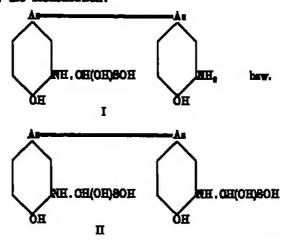
Nach dem D.R.P. 250745 bringt men Monohalogenessigshure (oder deren Homologe) zur Binwirkung auf Diamino-dioxy-arsenobensol und gelengt so, je nach den Bedingungen, zur Dioxy-amino-arasnobenzol-aminoassigsaure (I) oder sur Dioxy-arsenobenzoldiaminoessigsEure (II)

Diese Sturen lamen eich in Alkalien derart lösen, daß die Flüssigkeit neutral reagieri; die dabei entstahenden Alkalisalse werden durch Fallen mit Alkohol (Assion) oder auch durch Bindampfen im Vakuum in fester Form orbalism.

Hier ist such das belgische Patent 247 660 zu nennen, nach welchem men ans Diamino-dioxy-arsenobensol und den Ohloriden mehrbasischer Skuren (Carbonskuren, Sulfoskuren) Körper vom Typus



Praktische Bedeutung has des Verfahren des D.R.P. 245756 Diamino-diony-aremobianeol lists sich mis Formaldehydsulfoxylat kondensieren, wobei je nach den Bedingungen ein oder zwei Sulfoxylatreste in des Molekül eintreten. Die entstehenden Substanzen dürften die Konstitution:



haben. Verbindung I bildet mit 1 Mol Natron, Verbindung II mit 2 Molen Natron ein in Wasser leicht mit neutraler Beaktion läsliches Natriumsels, das durch Fällen mit Alkohol (Aceton) oder Eindampfen im Vakuum in fester Form erhalten wird. Das Natriumsels der Verbindung I (mit einem Sulfoxylairest) wird von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning unter dem geschützten Namen "Neosalvarsan" in den Handel gehrucht. He bietet den Vorteil, daß es mit Wasser bzw. physiologischer Kochselslösung ohne weiteres eine zur Injaktion gesignete Lösung liefert. Vgl. Ehrlich, Chem. Ztg. 1912, 687; Schreiber, Münch, med. Wochenschr. Bd. 59, 905 (1912); Chem. Ztg. 1919, 494.

Hinigs weiters Derivate des Diamino-dioxy-arasnobansols, ein 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-5,5'-dijod-arasnobansol, ferner Acetylprodukt, Harnstoff und Aldehyd-Kondensationsprodukte aus Diamino-dioxy-arasnobansol sind in ihram biologischen Verhalten beschrieben in Hhrlich-Hata, Chemotherspie der Spirillosen, S. 85 bis 42, woselbet die Konstitutionsformeln angegeben sind.

Methylierte 8,2'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobensole. 8,2'-Dimethylamino-4,4'-dioxy-arsenobensol,

Methylamino-phenolaminelure wird unter Renizalisteren mit Retronlange in Wasser gelöst und bei in. 50° mit Rateinnhydremilit reduziert. Man filtriert die ausgeschiedene Robbeth ab und wiecht mit Wasser aus. Die Röt sich analog der zicht methylierten Vertiniung in ein Diehlorhyd zu überiphren. Dieses bildet ein granweißes oder gelbliches Palver; seine währige Lösung gibt mit p-Dimethyl-

amino-banzaldahyd bei Gegenwart von Sakature eine braunorange gefärbte Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag (Unterschied vom Salvarsan). Auf Zemis von Kakronlange wird ent die Bane gefüllt, die dam als Alkaliphenelat mit gelber Furbe in Lösung geht. Schüttelt man diese Phenelat-lösung mit einigen Tropfen Kasigskursanhydrid, so seheldet sich ein Acetylprodukt am; desselbe ist unkleiteh in währiger Salmäure, spielend löslich in Alkali (Unimuckied vom Tetramethyldismino-diony-arsenobensel, s. d.). Des Sulfat des Dimethylamino-diony-arsenobensels ist in Wasser schwer löslich, daher wird die währige Lösung des Chlorhydrais durch Schwerheiture gefüllt [Bertheim, 11.48, 2125].

3, F-Tetramethyldiamino-4, 4'-dloxy-arsenobensol,

$$(OH_a)_H > C_aH_a$$
,  $Aa = Aa$ ,  $C_aH_a < OH_a$ .

Eniziaht durch Reduktion der Dimethylamino-phenolareiseture mit Hydroselft. Das Dichlorhydrat ist ein galblich-weißes Palver, leicht löslich in Wasser. Schweibleture fällt die wäßtige Lösung nur ganz allmählich. Die Lösung der Base in möglichet wenig Allmit gibt beim Schütteln mit Besignänresakydrid einem Riederschlag eines Acetylproduktes, das in verdünnter, wäßriger Salssture klarlöslich ist, sich in Ratronlange aber nur ganz allmählich löst, indem die Anstyllerung hier offenbar an der Hydroxylgruppe erfolgt (Unterschied vom Dimethylamino-dioxy-arsenobenzol, a. oben). [Bertheim, B. 45, 2123.]

8,8'-Heramethyldiammonium-4,4'-dioxy-argonobensol,

$$X(OH_a)_M > O_aH_a$$
,  $Aa = Aa$ ,  $O_aH_a < OH$   
 $Aa = OH$ , OI new.].

Dentellung durch Reduktion der Trimethylenmonium-phenoleminskore mit Hydraulfit bei gewitchlicher Temperatur. Religaben Polver, unifelieh in Wasser, leicht löslich in währiger Matronisage und in verdännter Schmäure [Beröheim, B. 45, 2135].

Alls drei methylierten Diamino-dioxy-arsenobensole seigen gegenüber der nicht methylierten Verbindung, dem Salvarsan, eine attack erhöhte Toxisität und eine außerordentliche Verschlechterung der Heilwirkung: der Eintritt der Methylgruppe wirkt also hier, wie auch in anderen Fällon, ausgesprochen dystherapeutisch [loc. cdt.].

# 8,5,3',5'-Tetramino-4,4'-dloxy-arsenobeanol, (H<sub>2</sub>M)<sub>2</sub>(OH)C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. As = As, O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH)(MH)<sub>2</sub>.

Esistabi durch Beisandeln der 8,5-Dinitro-4-oxy-phenylarvinellere mit stark überschlesigen Beichunhydromitit, indem sowohl die Hilrogruppen zu Aminogruppen,
als essen der Amenakterent zur Arenogruppe redusiart wird. Hellgelbes Pelver,
misis löstlich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, dagegen leicht in Alkalien
und verdinnter Salmitare. Zumeist sich bei 155—157° unter Schwärzung [D.R.P.
254-668, Q. 10, II, 701—708].

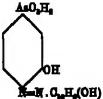
Homologe and Isomere des 8,2'-Diamino: 4,4'-dioxy-arsonobeasols 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-5,8'-dimethyl-arsonobeasol, Diamino-arsonakresol.

Bilding durch totale Reduktion der S-Hitro-4-my-5-methylphenyl-ausimikure mit Katziambydromiki. Fahlgelbes Pulves, sehwer löslich in Wasser und organisaben Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien und verdünster Salanlure. Sehmikst unter Zemeinung bei 165—167° [D.R.P. 294988. C. 10, 11, 7011.

4,4-Diamino-3,8-dioxy-arsenobensol,

$$(1)$$
  $(1)$ 

Man schills die Verbindung durch Reduktion der 8-Oxy-4-amino-phonylarsinsbure (s. d.) [Banda, B. 44, 2529; D.R.P. 244790, C. 18, I, 1085—1006]. Einfacher ist es jedoch, diese Arsinsbure, die auf dem Umwege über füre Dianoverbindung erhalten wird, gar nicht aus zu iselleren. Man gaht vielmehr von dem aus der Dianoverbindung zu erbaltenden Anofarbetoffen aus, beispielsweise dem Furbstoff mit f-Kaphtol:



Disser wird in Wasser unter Sussis von Haironlange und Hairinmassist geliet und bei eine 95° mit überschindigen Hairinmhydraulit verseist. Mruteut man jeht gelinde (35—38°), so erfolgt unter Entfürbung die Spaltung des Ausfarbstoffs in der bekannten Weiss. He entstahen die beiden Aminchirper 8-Oxy-4-amino-phenylaufschung und 1,9-amino-naphiol. Man kühlt jetet auf + 10° ab und sangt vom ausgefallenes Amino-naphiol ab. Die leisten Rasie demelben entfürnismen aus dem Flürst durch Stitigen mit Kohlemature. Hach nochmaligem Filtrieren digniert man bei 65—70°. Dabei wird die in der Löung befindliche 8-Oxy-4-amino-phenylausinsk une durch das noch vorbandens Hydraulitt zur Aramoverhindung, dam 4,4-Diamino-3,8'-dioxy-arsenobensel, redusiert. Leisterm scheldet sich in gelben Flocken aus, die abfilielert und mit Wasser gewassben wurden [Benda, B. 44, 8861; D.R.P. 844789, C. 18, I, 1065].

Ans dieser Rohbese kum man durch Lösen in alkaholischer Salmäure, Fützieren und Fällen mit Asther des dem Salvarsan isomere salssaure 4,4'-Diamino-8,8'-dioxy-arsenobansol erhalten. Sokwach gelblichen Pulver, krishts löslich in Wamer. Kairimmeetat sakeldet aus der Lösung des Chlorhydrate die freis Bese ab, die mit Alkalijange als Phonolit in Lösung geht.

Des schwefelseure 4,4-Diamino-8,2'-dioxy-arcenobensol,

H<sub>2</sub>SO<sub>p</sub> [H<sub>2</sub>M, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH)As (]<sub>p</sub> is in Wasser so hwer 15 slich und emistaht daher als Riedemehlag beim Versetzun der wilfrigen Lösung des Chloshydrats mit vorditmier Bekwetaleiture oder Nutriumaulfab [B.o.d.a., B. 44, \$185].

5,5'-Diamino-S, Y-dioxy-arsenobeasol,

Uniciekt mittele durchgreifunder Reduktion der 5-Nitro-2-oxy-phonylarsinshure, a.B. mit Makinmhydromilit; gelbliebes Pulver, löulich in Alkali-Bertheim, MacDack der ergenischen Americalizagen. lange und in Salzature. Das mikrokristallinische Dichlorhydrat ist ebenfalls isomer mit dem Salvaren [Benda, B. 44, 8996].

n) Arsenoverbindungen des of the-Phenylendismins

8,4,8',4'-Tetramino-arsenobensol, (H<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. As = As. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(RH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Dentaling durch energische Reduktion der 8-Ritro-4-anino-phenylandsellere.

Die Verbindung B.St sieh zur 8,4-Diamino-phenylandsellere oxydieren [Bertheim, B, 44, 2006].

## λ) Unsymmetrische Arsenoverbindungen.

Im vorhergehenden ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß man durch Kondensation von Arsinen mit Arsinexyden (Ohlorersinen) zu Arsenoverbindungen gelangen kann. Mit Hilfe dieser Resktion ist es zuerst gelangen, auch unsymmetrische Arsenoverbindungen daraustellen:

$$BAaH_1 + OAaR' \rightarrow RAa : AaR' + H_2O$$
  
 $RAaH_1 + OLARR' \rightarrow RAa : AaR' + 2 HOL$ 

[Kahn, Cham. Zig. 1912, 1099; D.R.P. 254187].

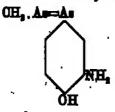
Weitere Untersnehungen haben gezeigt, daß diese unsymmetrischen Arzenekürper auch auf dem Wege der Reduktion hargestellt werden künnen. Mischt man nämlich zwei verschiedene Arzinsäuren oder Arzinoxyde oder eine Arzinsäure mit einem Arzinoxyd (mit anders gezrietem Kern) im molekularen Verhältnis und unterwirft dieses Gemisch der Reduktion, so sollte man theoretisch die gleichzeitige Bildung von drei verschiedenen Arzenoverbindungen erwarten (zwei symmetrischen und einer unsymmetrischen: RAs: AsR, B'As: AsR', RAs: AsR'): in Wirklichkeit entsieht aber nur die unsymmetrische Verbindung:

$$\begin{array}{c} {\rm RAsO_{a}H_{a}+R'AsO_{b}H_{a}+4H_{b}\rightarrow RAs:AsR'+6H_{a}O} \\ {\rm RAsO+R'AsO+9H_{a}\rightarrow RAs:AsR'+9H_{a}O} \\ {\rm RAsO_{a}H_{a}+R'AsO+8H_{a}\rightarrow RAs:AsR'+4H_{a}O} \end{array}$$

[D.R.P. 951104, O. 12, IL, 1414].

Die unsymmetrischen Arsunoverbindungen zeigen in chemischer und biologischer Hinsicht die Markmale ihrer beiden verschiedenen Komponenten in sich versinigt.

Methan-arseno-8-amino-4-oxy-bensol



Hin Gemisch gleicher Moleküle Methylarsinoxyd und 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd wird in methylalkoholisch-wißriger Lösung der Reduktion mit Natriumhydrosulfit unterworfen. Das Produkt scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus und bildet nach dem Answeschen und Trocknen ein gelbes Pulver, das in verdünnter Salssäure sowie in währiger Natronlauge löslich ist; die selssaure Lösung trübt sich sehr beld, sofort beim Erwärmen, die alkalische ist beständiger [D.R.P.258226].

4-Amino-4'-oxy-arsenobensol, H<sub>2</sub>N.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, As = As.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.OH. Derstelling durch Kondenstiles von 4-Aminophenylardin mit 4-Oxyphenylardinaryd in methylalkoholisch-wifeiger Löseng bei Gegenwart von Sakuture; durch Eustis von Hatriumsestat wird das Produkt ausgefällt. Gelbes Pulver, sessetat sich bei es. 900°; Melleh in Sakuture und Ratroulange, unlöstleh in Wasser und des ühlichen organischen Lösengustitals [D.B.P. 984:167].

8-Amino-4-oxy-arzenobenzol, (H<sub>s</sub>N)(OH)C<sub>s</sub>H<sub>s</sub>.Az = Az.C<sub>s</sub>H<sub>s</sub>, saintehis durch Kondanasiten von 8-Amino-4-oxy-phenylarein mit Phenylareinoxyd [D.R.P. 984187] oder durch Reduktion eines Gemisches aus 8-Amino-4-oxy-phenylareinoxyd (1 Mel) und Phenylareinoxyd (1 Mel). Fahlgelbes Pulver, Rallich in Alkulol, Assion, verdinoxier Saludare und Matroniange [D.R.P. 951104, C. 18, II, 1414].

Dichlorhydras des 8,4-Diamino-4-oxy-arsenobensols,

 $HGI, H_{\bullet}H \cdot G_{\bullet}H_{\bullet} \cdot \Delta u = \Delta u \cdot G_{\bullet}H_{\bullet}(OH)(RH_{\bullet}), HGI,$ 

Man redmiert ein molekuleres Gestisch aus Antino-oxy-phenylaminekure und Aminophenylaminekure (oder Aminophenylaminekurd) mit Kittachloritr-Salmiture unter Kuntis von etwas Jodwansentoffskure. Das Dichlorhydrat fällt dabei als gelber, mikrokristellistecher Hiederschlag son. Es ist in Wasser klar löslich und gibt beim Uebenstätigen mit Alkali eine ebenfalls kinre Lösung des Alkaliphenoleis. Aus der Lösung des enhausren Salms fällt Schwefalstare ein uniönliches Salint als beilgeben, focksigen Michemschlag (D.R.P. 251 104, Ct. 13, II, 1414).

4-Glysin-2-smino-4-oxy-arsenobanuol,

 $H\dot{O}_{0}O.OH_{1}.MH.O_{1}H_{1}.\Delta_{0} = \Delta_{0}.O_{1}H_{1}(OH)(RH_{1}).$ 

Man kondensisri atkasurus Phenylgiyain-arusnaklarite,

HOL, 000H, OH, MH, C,H, . AMD,

oder auch Phenylgiyaharsinoxyd mit Amino-oxy-phenylandn [D.R.P. 954 187]. Oder men uninverst eta molekularen Gemisch aus Phenylgiyain-aminoxyd und S-Amino-d-oxy-phenylandnoxyd der Reduktion mit Natriumhydroxulfit [D.R.P. 251 104, C. 13, II, 1414]. Das Produkt bildet eta galbes kis influnkishes Pulver, das einerseits als Carbonsture sehen in gazu sukwashen Alkulisa (Matriumbicarbonst), underseits als Amin in verdünnter, währiger Salanture kiar ifalish ist.

8,5-Dishlor-4,4'-dioxy-8'-amino-areenobansol, (OH)O,H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, As = As. O,H<sub>2</sub>(MH<sub>2</sub>)(OH).

En molakularen Gemenge aus 8,5-Diehler-4-enyphenylarginezyd und 8-Amine-4-eny-phenylarginezyd wird mit Retrimahydrosulfit reduciari. Das Produkt bildet ein lebheft gelbes Pulver, malasiich in Wesser, kinr liniich in verdünnter, wiäriger Salusture, in Retronlange sowie in Sodalisung; en list eich furner in Methyl- und Asthylallenhol, Assten und besonders leicht in Asther [D:R.P., 251 104, O. 12, II, II, 1414].

# II. Die sekundären Arsinverbindungen.

#### 1. Sekundāre Arsine.

In dieser Reihe ist bisher einzig und allein beschrieben das Diphenylarsin, (C.H.), AsH.

He enistaht analog dem Phenylarsin durch Reduktion der Diphenylarsinskure mit amalgamiertem Zink und Salasture und bildet ein farbloses Oel, das unter 25 mm Druck bei 174° siedet. He ist unkelich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; an der Luft wird es fast augenblicklich zu Diphenylarsinoxyd und Diphenylarsinskure enydiert. Mit Brom in Aether entsteht Diphenylarsintribromid, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsHr<sub>2</sub>, mit Jod Diphenylarsinjodid, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AaJ [Dehn, Wilcox, Am. 35, 45]. Ueber die Zersetzung des Diphenylarsins durch Hitze vgl. Dehn, Am. 40, 119.

# 2. Sekundare Helogenarsine.

Diese Körperklasse ist wichtig, weil sie im allgemeinen das Ausgangsmatsrial für die Bereitung der anderen sekundären Arsinverbindungen darstellt. — Sieht man von speziallen Bildungsweisen ab, so führen swei Wege zu den sekundären Halogenszeinen. Entweder man geht von den primären Chlorarsinen aus und behandelt sie mit Quecksilberdiaryl, webei die Bildung der sekundären Verbindung im wesentlichen nach der Gielehung erfolgt:

$$2RA_{\sigma}Ol_{\sigma} + Hg(R')_{\sigma} = 2RR'A_{\sigma}Ol + HgOl_{\sigma}$$

Oder man lagert en die tertiären Areine Halogen an und erhitst die entstandenen Areindihalogenide baw, unterwirft sie einer geeigneten Destilletion; sie spelten sieh dann in sekundäre Halogenarsine und Halogenkuhlenwassersioff:

Durch Binwirkung von Alkali gehen die sekundären Halogenaraine in die enisprechenden Oxyde über, aus denen sie umgekahrt durch Binwirkung stacker Halogenwassenstoffskuren erhalten werden können.

Mothyl-phonyl-bromarsin, (OH,)OH, AsBr, wird and Dimethylphonylarsin-dibromid bel 1800 minlion:

(OH\_)\_C,H<sub>0</sub>,AsBr<sub>4</sub> + (OH<sub>0</sub>)C,H<sub>4</sub>,AsBr + OH<sub>5</sub>,Br

[Winmill, Sec. 181, 728]. Parblem Planighals vom Sd. 2500.

Acthylphonyl-shlorarsin, (C.H.)C.H., AsCH, enisthic cheece and Distinyl-phonyl-amindichlorid hel 160—180°. Furpless Trimighalt, die hel 140° unter Karselmag siedes [Sec. 161, 780—781].

Acthylphenyl-bromarsin, (C.H.)C.H.AsBr. Darshibung ans Disthylphenyl-arsin-dibromid bei 900° im Kohlenskurssirom. Fast farbless Finsigheit, die eich bei Destillation mater Akmosphärendruck ausseint [Soc. 101, 720].

Diphenylchlorarain, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsCl, wurde susrat als Nebsuprodukt bei der Gewinnung des Phenylchlorareins aus Quecksilberdiphenyl und Arsentrichlorid beobachtet [La Coste, Michaelis, A. 201, 215]. Zur Darstellung 1856 man Quecksilberdiphenyl auf Phenylchlorarein in der Siedehitze einwirken:

$$2O_0H_0A_0O_0 + Hg(O_0H_0)_0 = 2(O_0H_0)_0A_0O_0 + Hg(O_0.$$

Um die Bildung von Triphenylarsin möglichet zu vermeiden, verwendet man einen starken Ueberschuß von Phenylchlorzrein und erhitet nur kurze Zeit (5-10 Minuten). Men gießt dann vom Rückstande ab, wäscht mit Arsentrichlorid nach und fraktioniert. Das Diphenylchlorzrein geht oberhalb 800° über [La Coste, Michaelis, A. 201, 219; M., Link, A. 207, 195; M., A. 221, 141]. Auch aus Triphenylarsin diehlorid kann Diphenylchlorzein durch fraktionierte Destillation unter 18-14 mm Druck erhalten werden (neben Chlorbenzol):

$$(O_aH_a)_aA_aO_a \rightarrow (O_aH_a)_aA_aO_a + O_aH_a.O.$$

[M., A. 331, 149; vgl. such Frans. P. 440 128, Rep. Chem. 1912, 518]. Mindlich enisteht es aus dem entsprechenden Oxyd (s. d.) mittels Salssaure [M., A. 391, 149 und 148].

Das Diphenylchlorursin bildet eine an der Luft nicht rauchende, hellgelbe, ölertige Flüssigkeit vom spen. Gew. 1,49281 bei 15°. Es siedet unter Atmosphärendruck bei 888°, bei 280° unter 18—14 mm Druck. In Wasser ist es unlöslich und wird davon in keiner Weise verfindert. Es löst sieh Islaht in Alkohol, Asther, Bensol. Mit Ohlor und Brom liefert es feste Additionsprodukte, konsentrierte Salpetersäure oxydiert bei längsrem Kochen zu Diphenylareinsäure.

Diphenyl-bromarsin, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>åsfir, wurde sos Diphenylarsinoxyd durch Echinen mit ranchender Bromwasspratofisture im Robr echaltun; gelbe Sige Finnsighnit, die bei 888° tiedet, aber angh im Kohlandurentrom zicht völlig umerseint destillierher int [La Conta, Michaelis, A. 201, 930].

Diphenyl-jodarsin, (C.H.), Anj, ein denkehvine Cel, werde durch Minwirkung von Jod auf Diphenylanda erhalten [Delin, Wilcox, Am. 86, 48].

Dinitro-diphenyl-ahlorarsin, (RO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsOl. Man behandali Tetranitro-tetraphenyl-diarsin, (RO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As-As(C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>, RO<sub>2</sub>), in Bencalemputation mit Chler his sur Löung. In remitter Dinitro-diphenyl-arsintrichlorid, (RO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsOl<sub>2</sub>, das durch Schtiteln mit überschündgum Ausgangsmatzlal in Monochlorid übergeht. Man filtziert und verdunetet, wobel das Chlorarin in sokwach gelblichen Bildeleben erhalten wird. Dissellien schmalten bei 112°, and leicht löslich in Bensol, Chloraform towie in Alkalien (nicht in Aussoniak). Durch Kochun mit Wasser liefert die Substans das enteprechende Hydroxyd,

Dinitro-diphonyl-bromarsin, (NOa. C.H.) and the within willing arming der Chlorverbindung und bildet durcheichtige wasserhalle Hillitaben vom Bra. 98°,

4, 4. Dimethoxy-diphenyl-chlorerein, Di-p-enisyl-chlorerein.

(OH\_O,O\_H\_)\_A=OL

Man behandelt des entsprechende Ambonyd (s. d.) mit komsentzierter Salsellere. Durch Umkristallisieren aus Aether erhält man lange, ditene, erhwach gelb guffirbie Hadeln, die in Asther sehr leicht, eiwas sehwerer in Allmhol liteliek sind und bel 79-80° schmelma [M., Weits, B. 20, 50].

Diphenyl-jodarsin-4,4-diearbonskurs, Dibensarsinjodur, .

(00.H.O.H.).AsJ.

Man erbitat Dibansarsinskure mit konsentriorier Jodyssesentofisture und rotem Phosphor. Des gehildste gelblishweiße Pulver wird abfiliriert, getrocknet und in Asther gelört. Beim Verduneten binterbleibt das Produkt als undertilich krietal-Hirische Messe. In ist laiste Melich in Alienhal, Asther, Chloroform; Wasser serseini baim Koshen unter Bildung von Jodvanerstoff. Der Stn. lingt oberhalb 250° [La Costo, A. 208, 94].

Phonyl-4-methylphonyl-ahlorarsin,

OH. OH >AOL

Man erhält die Substanz analog dem Diphenyl-chlorareta durch Einwirkung von Queckeilber-di-p-tolyl and Phenylehlorazela in der Siedeltlies. Man gießt vom Rückstande (HgCL) ab und verneist mit Petroläther, wobel eich dunkle, ölige, später funt werdende Produkte abscheiden. Ans dem Filient verjagt man den Petrolitiker und fraktioniers dann im Kohlenskerseirem. His 800° gehts Phanylehlersrein über: die weiters Destillation erfolgt denn im Vakuum, wobel das Reaktionsprodukt swischen 215 und 237° (20 mm Druck) übergeht. Es wird durch Rektifikation gereinigi und bildet dann eine wasserkiere, ölige Filtzeighnit, die en der Luft nicht ranchi und gegen Wasser beständig ist. Unter Aimountirendruck ditrite der Biedepunkt bei es. \$47° liegun; übrigene eledet die Substans mieht einmal im Infiverdiffundam Raum lesselvint [915-467° bel 90 mm, 915-940° bel 30 mm]. Bis nedgt nimitch in der Hips, ebenet wie undere Distribilitateine, sur Serseinung in tertitres Arsin und primtres Chlorarsin:

SBACK = BAs + BACK

[M., A. Mi, 186].

4,4 Dimethyl-diphemyl-chlorarein, Di-p-tolyl-chlorarein,

(OH, . O.H.), Andl,

Die Substana entsieht (neben Tritolyl-ainta) durch Minwirkung von Queskallbar-di-p-tolyl and stack themshindges p-Tolylchlorarsin, (OH, O,H,)AsOl, in der Siedekitus. Beim Fraktioniecen geht der Kürper etwa swiesban 220° und 260° über: der Madayunka därfin eiren bei 840-848° Hegen, ist aber auch feler nicht konstant wegen der bei der vorstehenden Substans erwähnten Spaltung [Le Coste, A. 208, 18]. Dijolyishlerarain kura farner am dem Tritolyl-arsindichlorid erhalten worden, wenn men dieses im inflyerditusien. Renn destillierie

 $(OH_a, C_aH_a)_aAaOI_a \rightarrow (OH_a, C_aH_a)_aAaOI + OH_a, C_aH_aOI.$ 

Am dem Decillat spheides sich das Chloratein in Kristellen ab, die nach dem Abpresses und Umkristellistern was Allmhol bei 45° unimelsen [M., A. 901, 180].

## 8. Sekundare Arsinoxyde und -hydroxyde.

Man solite erwarten, daß die sekundären Halogenareine durch Einwirkung von Alkali in die entsprechenden Hydroxyde übergehen:

 $R_a AsOI + NeOH \Rightarrow R_a As(OH) + NeOL$ 

Diese "dierylersinigen Beuren" sind sber nur in seltenen Fillen erhalten wurden, dann nämlich, wenn im Bensolkern gleichzeitig stark negative Substituenten (NO<sub>2</sub>, OOOH) vorhanden sind. Meist entsteht statt des Hydroxyds das Oxyd von der Formel R<sub>2</sub>As—O—AsR<sub>3</sub>, und die sugahörige "dierylersinige Säure" kann nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Heter R<sub>2</sub>As.OR' isoliert werden. — Durch starke Halogenwasserstoffsturen werden die sekundären Arsinoxyde und -hydroxyde in die entsprechenden Halogensreine zurückverwandelt.

Diphenylarsinoxyd, [(C,H,),As],O.

Natzinmkurbonas wirkt auf Diphenylchlorarein nicht ein, auch withrige Kali- oder Natronlangs reagiers nur schwer. Die Umwandlung in das Oxyd geht aber glati von statten, wom man des Ohlorte in Alkohol löst und in der Hitze so lange alkoholische Kalilange zufügt, his die Reaktion alkalisch bleibt. Man filtriert vom Chlorkalium ab, verdunates den Alkohol und wischs den Bünketand alkalifrei. So dargestalls, bildet das Oxyd eine smorphe, weiße Masse. Am heißem Asther kann es in warsenfürmigen Kristallen erhalten werden, die bei 91—92° schmelsen [La Coste, Michaelis, A. 201, 229]. Mine direkte Bynthese das Diphenylarsinoxyds beobachieten Sachs und Kantorowice [B. 41, 2768] bei kurser 1) Hinwirkung von arseniger Sture auf Phenylmagnesiumbromid in Asther; den Schmelspunkt geben diese Autoren m 90-91° an. Bemerkenswert ist das Verhalten des Diphenylarsinoxyds gegen Reduktionemittel. Erhitet men es in alkoholischer Lösung mis phosphoriger Sture, so wird es sum Tetraphenyl-diarsin (Phenylkakodyl):  $(O_aH_a)_aA_b - A_b(O_aH_a)_a$ 

reduciert [M., Schulte, B. 15, 1954].

Diphenylarsinigsture-phenylester, Phenoxyl-diphenylarsin, (O,H<sub>2</sub>),As(O,O,H<sub>2</sub>), Wird are Diphenylahkensela und Phenohatetam in Kylol arhalten. Furbless Filtesigheib, eminert nicht im His-Kochmingsseisch. D. 1,2113 bei 11°, Sd. 980—981° unter 15 mm Druck. Kochendes Wasser spelint den Reier in Phenol und Diphenylaminoxyd [M., A. 881, 148].

Dinitro-diphenyl-ersinhydroxyd, Dinitro-diphenyl-ersinige Saure, (NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>l<sub>2</sub>As, OH. Man behandelt das Chlomania mit Alkali, beim Anninum scheiden sich weiße Flecken den Hydroxyds son. Am Alkahol kristallisiert es in verilisten Midelahen, die bei 149° unter Braunfürbung schmelten. Bemerkuns-

<sup>1)</sup> Bei Magerer Digwitten enistend Triphonylerein.

wert ist, daß die Substans bei druiständigen Ericitson auf 110° nicht an Gewicht

verliert [M., A. 221, 145].

His Dinitro-diphenylarsinhydroxyd ist each im D.R.P. 254845 erwikni. Its sell durch gelinde Reduktion einer Dinitro-diphenylarsinelare (welcher wird nicht genegt; viellsicht ist die 4,4'-Dinitro-diphenylarsinelare, a. d., des D.R.P. 250264 gemeint) mit Hilfe von Jodynsserstoff in Hesseiglösung entstehen. Verpufft beim Hridisen, ist unlöstich in Wasser, Alkohol und Boda, löstich in Riesenig, sywie in Kairunlange mit gelber Ferbe.

Dimethoxy-diphenylarsinoxyd, Di-p-anisylarsinoxyd, [(CH\_O.O.H.)\_As.]O.

Man erhist Trianisylarsin mit Jodvansmioffilms, wobei nach der Gleichung:

(CH\_O.C\_H\_)\_As + HJ = (CH\_O.C\_H\_)\_AsJ + CH\_O.C\_H\_

Disnisyijodarsin als rotes Oel neben Anisol enistahi. He wird hismanf mit Mairunlange überskiilgi, erwikmi, his die rote Farbe verschwunden ist und schließisch mit Bessel extraktiert. Beim Abdunstan des leisteren hinterbleibt neben Anisol fastes Dianisylaminenyd, das sur Beinigung aus Alkohol oder Bessel undrietslikkert wird. Bes. 180° [M., Weits, B. 20, 50].

Diphenylarsinhydroxyd-4,4'-diserbonskure, Dibensersinige Skure, (COOH.C.H.), As.OH, wird als weißer, krisislikischer Hiederschlag erhelten, wenn man Dibensersinjedür in Soda löst und mit Salmilure füllt. Die Subsisen ist sekwer löstich in Wasser und verdünnten Mineralekuren, siemlich leicht in Albahol.

Des Calciumeals,

existekt dansk Kechen der Mare mit Calelumkarbonet und Wasser und Fällen des Filizate mit Alkohol; weißer, polyziger Medenschlag [La Coste, A. 208, 25].

Phenyl-4-Methylphenylarsinoxyd, Phenyl-p-tolylarsinoxyd, [C,H,(OH,, C,H,)As.].

Durniellung am dem Chloraunin mittale alkoholischer Kalilange. Syrupartige, etwas gelb gefürbis Filmigknit, die auch mach längerer Zeit nicht erstaurte [Michaelis, A, 881, 156].

Man keckt das Chloravein Engure Keit mit überschüniger, alkoholischer Kalilauga, filtriert vom Chlorkalium ab und latiet Kehlenellure ein. Hun wird vom ausgeschiedenen Kalismkarbonat getraust, der Alkohol verjagt und der Rückstund in Asther gulöst. Beim Verdausten erhält man das Oxyd in feinen, farblonen, seide-glünsenden Hadeln, die bei 98° sehmalsen und bei sätzkarem Erhälten Tritolylausta geben [La Costo, A. 208, 19].

# 4. Sekundare Arahmonosulfide.

Den sekundikan Aminoxydan anisprechen in ihrer Zusammenseisung die sekundikan Arsinmonosulfider R.As—S—AsR.

Diphenylarsinsulfid, [(C,H<sub>s</sub>),As.],S, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alköholische Lösung von Diphenylarsinoxyd

als sunfichet harsiger, bald kristallinisch werdender Niederschlag erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol resultieren welfie, seideglänzende Nädelchen vom Sm. 67°. Das Sulfid ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenztoff, Bennol, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Aether, Rissenig; in Alkalien und einfachen Schwefelalkalien ist es nicht löslich. Durch konzentzierte Saksalure geht es schon in der Källe unter Entwicklung von Schwefelwasserzieff in Diphenylchlorarein über [Michaelis, A. 231, 145].

Dinitro-diphenylarsin-monosulfid,

estatahi beim Kochan von wenig in Bensol gelöstem Schwefel mit so viel überschlinigem Tetranitro-tetraphenyl-diarsin,

daß auch meh längeren Kochen noch etwas davon ungelöst blebt. Man flittlert beiß und verseist mit Alkahol. Beim Britalien scheidet sich das Sulfid dann in kleinen, gelben, in Warzen gruppierten Bildelehen ab, die bei 186° sohmeben [M., A. 861, 146].

Diamino-diphenylarsin-monosulfid,

Behandelt man eine stark sammeniakelteite Lüsung von Dinitro-diphonylarsinsbure (s. d.), (RO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>),AsO. OH, mit Bekwefelwassenstoff, an wird einemeite die Mitrogruppe sur Assinogruppe redmisch, anderseits die der Arsineluse entsprechende Bulfarsinsbure (haw. deren Ammensels) gebildet. Sinnet man jetzt vorsichtig mit verdünnter Salesture an, so sameist sich die Sulfarsinsbure mach der Gleichung:

 $S(MH_1, C_1H_1)_1A=0.BH=[(MH_1, C_1H_1)_1A=]_B+H_1B+B_1.$ 

He entriebt also Diamino-diphenylarsinsulfid, das sich als Base in der salmauren Fifesigkeit löst und daram nach dem Abflizieren vom Schwefel durch Ammoniek als weißer, voluminöser Hiederschlag gefüllt wird. Hach dem Trocknen stellt es ein weißes, amerphes Palver vom Sm. 110° der. Mit Staren bildet es in Wasser löstische Salm. Verdannist men die Lösung in verdünnier Schwefelstere im Vakunmenskinster, so scheidet eich des Sulfat:

in selmesweißen, blättigen Kristellen aus [M. A. 251, 148]. Discessming-diphenylarsinmonosulfid,

entriebt ens der versiebend beschriebenen Andnoverbindung durch Auflösen in Heigskurenhydrid und Fallen mit Wesser. Florien, Sm. maskerf 175°, unlöslich in Asther, leistig löslich in Alkohol [M., A. 881, 148].

Phonyl-4-Mothylphonylarsinsulfid,

stellt wie das Oxyd selbst ein diebte, wicht einterrendes Oel der [M., A. 221, 157].

### 5. Sekundare Arsintrihalogenide, -oxyhalogenide und deren Inter.

Die sekunderen Ohleramine vermögen Halogen ansulagern und gehen dabei in die Trihalogenide R.AsCHIg, über. Die diesen entsprechenden Oxyhalogenide R.As(OH)Hig, sind als solche nur in der anhydrischen Form:

RAHE O

bekannt; wohl aber kann man esterartige Abkömmlinge der sinfachen (monomolakularen) Oxyhalogenide erhalten, indem man an die Mater der "diarylarsinigen Shuren" Halogen anlagers:

$$(0_{1}H_{1})_{1}As + Hig_{0} = (0_{1}H_{2})_{1}AsHig_{0}.$$
B. 0/

Diphenylarsintrichlorid, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub>. Man life trockenes Chlor auf Diphenylchlorumin sinwirken. He resultiers eine gelblich harts Masse, die nach öfferem Durchkneten und Verdrängung des überschüssigen Chlors ein hellgebes, an der Luft sterk reuchendes Pulvur bildet. Durch Umkristellisieren aus Benzol erhält man die Subetans in siemlich großen, farblosen Tafeln vom Sm. 174° [La Coste, Michaelis, A. 201, 222]. Diphenylarsintrichlorid entsteht auch aus Tetraphenyldisrsin (s. d.) durch Hinwirkung von Chlor [M., Schulte, B. 15, 1955]. Mit Wasser liefert des Trichlorid Diphenylarsinsture und Salasture. Erhäut man as vorsichtig im Kohlensturestrom, so wird unter Rückbildung von Diphenylchlorarein Chlor abgespalten; erhäut man dagegen im Bombenrohr auf etwa 200°, so teitt Spaltung ein in Chlorbensol und Monophenylchlorarein:

 $(0_{n}H_{n})_{n}A_{n}OI_{n} = O_{n}H_{n}A_{n}OI_{n} + O_{n}H_{n}OI_{n}$ 

Diphenylarsinehlorobromid, (C.H.), AsCl. Br., wird erhalten, indem man mit treeksness Bromdempf beladene Kohlensture unter Amenhiaß der Laftfeischligheit unf des Diphenylehlorarein einwirken H.St. Ist Stätigung eingetreien, was man an der Farbe des Reaktionsproduktes erkonnes kann, so verdringt sam den Uebenschuß von Brom durch Kohlensture. Die Substans stellt eine fielesbrot geführte, an der Luft schwach muchende Masse dars scheint eine in Bennel oder Asther zur unter tellweier Zenninning zu lösen. Mit Wasser entsteht Diphenylandnehme neben Chlor- und Bromwessenioffellure.

Diphonylarsintribromid, (Q.H.), AsBr., words durch Minwickung Etherischer Brumblung auf Diphonylards erhalten. Goldgelbe Fintlen, die bei 180° erweisten und bei 180° schmelsen. Die Substans greift die Haut sehr stock an [Dehn, Wilson, Am. 25, 47].

Diphenylarsinoxychlorid, [G,E,AsCL,LO. Man behandelt Diphenylarsinoxyd mit trodumen Chios. Das Resktionsprodukt ist ein weißes Pulver von Sm. 117. Es ist reichtich Reich in beißen Bennel, 1868 sich aber son der Lösing zicht in Kristellen erheiten. Wasser führt es in Diphenylandnellere und Stilminge über [Le Coute, M., A. 201, 220].

Phonylester des Diphonylersin-oxychloride, Phonoxyl-4j-

phenylars in ohlorid, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As(O.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>, seheldet sich in feinen, verähiten Madeln ab, wenn man eine Lösung des Diphenylarskrigsture-phonylastens in Petroltiber mit Ohlor behandelt. Man wischt mit Petrolitiber mach und trocknet im Vakuumanskkanter neben Phosphospenionyd. Der Körper sehnellst bei 191—192° und sametat eich an der Luft sowie durch Bertihrung mit Wasser sehnell in Diphenylardinture, Phanol und Salasture [M., A. 201, 144].

Phenylester des Diphenylersin-oxybromids, Phenoxyl-diphenylersin bromid, (C,H,),As(O.C,H,)Br, Entsieht sonlog der Chlorverkindung. Gelbrote Kristalle, die bei 100° sehmelsen und leicht unter Anciehung von Funcktig-

halt in Diphenylandrellure and Phenol thermion [M., A. 201, 145].

Phonyl-4-Methylphonylarsinoxychlorid,

Darstallung durch Anlagera von Chlor an Phenyl-p/Tolylarstnoxyd. Weife, fischerfürzeig augeordeste Kristallundelchen [M., A. 881, 187].

4,4-Dimethyl-diphenyl-areintrichlorid,

wird als solewach gallogeffichts, pulverige, leicht summmenbackende Masse echalise, wenn man Di-p-tolylehlersenin unter Durchkneisen mit ethem Glassiab mit trockman. Ohlor behandelt. Die Subsinne gibt bei tropfenweißem Emain von Wasser unter Kniwicklung von Salasiure musichet ein dieken Oel, das vielleicht ein Oxychlorid durchelt. Bei weiteren Wassermants ersterrt damelbe zu einer weißen, kristallindschen Masse von Di-p-tolylersinsture [La Costs, A. 203, 20].

#### 6. Sekundāre Arsinsauren,

## a) Mit Kohlenwassersioffresten.

Erwirms man die sekundiren Aminirichkoride, -oxychloride sowie deren Reier mit Wasser oder auch mit Alkalien, so gahen sie in die sekundiren Arsinshuren über:

$$B_a A = Ol_a + 9 H_a O = B_a A = O \cdot OH + 8 HOL$$

Statt vom fertigen Trichlorid auszugehen, kann man die Bildung desselben aus dem Chlorarein und seine Zersetzung durch Wasser in eine Operation verschmelsen, indem man das Chlorarein bei Gegenwart von Wasser mit Chlor behandelt:

$$B_{a}A_{a}OI + 8H_{a}O + OI_{a} = B_{a}A_{a}O \cdot OH + 8HOI.$$

Die sekundkren Arsinskuren sind wehleherskierisierte, gut hristellisierende Körper. Als Skuren sind sie einbasisch; ihre Salze mit Alkalien und Erdelkalien sind leicht löulich in Wasser, meist auch in Alkahol; weniger löulich sind die Salze mit Schwermetellen. Auch mit 1 Mol Mineralskure vermögen sich die sakundkren Arsinskuren su versäuigen; sie seigen also wie die Kakodylekure, der sie je in ihrem Ben entsprechen, ein amphotores Verhalten.

Diphenylarsinsture, (O.H.).AsO.OH.

Dinhenvlarginiziohlorid wird mit Wasser erhitzt; beim Hirkulten scheidet sich die Saure in feinen Nadaln aus [Michaelis, B. 9, 1569]. Bequemer übergießt man Diphenylchlorarsin (20 g) mit Wasser (100 g) und leitet bei 60-70° Chlor ein bis zur völligen Lösung des Chloraraine; hierauf wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand mit kultem Wasser aufgenommen. He quille debal an einer voluminösen, schnesweißen Kristallmasse von Diphenylarsinsture auf [M., A. 891, 150]. Nach Dehn und Wilcox [Am. 35, 48] kasan man sogar die Isolierung und Reindarstellung des Diphenylchlorsreins umgehen. Zu diesem Inde erhitst men ein Gemisch eus Arsentrichlorid und der dimolakularen Mange Triphanylarein im Rohr 80 Stunden auf 290°; das Reaktionegemisch wird in Wasser gegossen und mit Chlor qualitigt. Nach dem Filtrieren kocht man mit überschüseiger Magnesiamischung: dabed werden Argenakure und Monophenylarginakure gefulli, wilmend Diphenylarsinsture in Losing bleibt und aus dem Filtrat durch Anakasza abgeschieden wird. Die Ausbeute beiträgt über 40 % der Theorie.

Diphenylarshature kristallisiart ans Wasser in weißen Nadeln, aus Alkahol, indem sie leicht löslich ist, in kursen, sich meist durchkreussenden Prismen. 100 Telle Wasser lösen bei 27°: 0,28 Teile, 100 Telle Alkohol bei 22°: 11,8 Teile, bei 55°: 57,7 Telle der Bure [Dehn, Mass Grath, C. 06, I, 1601]. Das spendische Gewicht beträgt 1,545 [Behröder, B. 12, 564]. In Asther und Bensol ist die Diphenylarsinsture auch beim Kochen kaum löslich; von Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Der Schmelspunkt liegt bei 174° [Dehn, Mass Grath geben 164° an, los. cit.]. Eine Anbydridbildung findet anch beim Erhinsen auf 190—200° nicht statt. Gegen chamische Agentien ist die Säure sehr beständig [La Coste, Michaelis, A. 201, 281]. Nach Versuchen von Schuls [B. 12, 21] wirkt Diphenylarsinsture und ihre löslichen Salze sehon in sehr geringer Mange giftig.

## Salue der Diphemylageinsäure.

Das Mitrat der Diphenylarsinskure, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO(O.MO<sub>2</sub>), omteicht famit portionenweisen Mintengen der Stare (5 g) in ein kultes Gemisch von remehender Substanture (10 g) und konsentierter Schwafzleiner (15 g). Man gießt auf His, liet die ansgeschiedene weiße Kristallmanne in Minnig und verdunstet über Kall. Das Minst wird so in fatnen weißen Midelehen erheiten, die bid 196° sekmalisen und beim Keeben mit Wasser in Diphenylarsipature und verdinnte Salpahankure gespalten werden. Am ettichmer Salpahankure Mit sieh jedoch das Nitrat unverändert unkristallisieren [M., A. 631, 151].

Diphonylarsinkauras Habrium, (U.H.), AsO. ORa, weißes, höshab hygnoskopisches Palver, wird durch Resignificiera von Diphonylarsinskure init Estromlange und Einfampfin erhalten [La Costa, M., A. 201, 202].

Bariumsale, [Q,H<sub>c</sub>), \$40.0], Ba. Man liet die Stare in Barytenauer, fillt den Baryteberschuß mit Kohlenstere und dampft das Fillrat ein. Der Rüchstad wird in Allenhol gelöst; beim Verdunsten hinterbleibt das Salz als weiße, etwas schmierige Masse [loc. cit., S. 988].

Kupforsalse. a) Meutrales Sals, [(Q,H<sub>s</sub>)<sub>s</sub>AsO.O]<sub>s</sub>Ou, wird als hell-blaner Hisdomohlag orbalism durch Vermisshen einer Lösung von diphenylaminaurem Matrium mit einer möglichet nautralen Lösung von Kupformifat. b) Basisches Sals, [(Q,H<sub>s</sub>)<sub>s</sub>AsO.O]<sub>s</sub>Ou + Ou(OH)<sub>s</sub> haw. (Q,H<sub>s</sub>)<sub>s</sub>AsO.Ou(OH), entriskt durch Verseinen von diphenylaminaurem Matrium mit zicht villig nautraler Expformifatilisung und nachfolgendes Meutralisieren mit Hatronlange [loc. cit., B. 984].

Bleisals, [(Q,E<sub>0</sub>),AsO.O],Pb, entstakt beim Vensteen von diplomylanskiautem Nairlum mit Heisestatiösung als welöer, voluminöser Niedemshlag. Arbeitet man in der Siedektine, so seheldet sich das Sals in kleinen, seldegitmanden, wasserfreien Kristallnadeln aus [los. cik].

Silbersals, (G.H.), AsO.OAg, welfer Histomohing, leickt löslich in Ammoniak sowie in Salpetersture, wird durch Fallen einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung von Diphenylandnelure mit Silbersitent erbalten [M., B. 9, 1869].

#### Homologe sekundare Arsinskuren.

Phenyl-4-Methylphenyl-arsinabure,

Die Darsiellung aus dem Phenyl-p-tolyl-chlorumin mittele Ohler und Wasser verkinft analog der Bereiteng der Diphenylersbeitere. Hur maß men, um ein kristellisiertes Produkt zu erhalten, gans reines Chlorumin verwenden. Bellet dasm scheidet eich die Stare aufungs leicht blig aus, die feinen Tröpfishen geben jedoch in einigen Tagen in ein, büscheitges Aggregat von verführte weißen Rüdelchen über, die sich leicht aus heißem Wasser understalltieleren lausen; Em. 158—160°. Leicht löstich in Alkohol, mäßig leicht in heißem Wasser und Bensol, werig löstich in kulten Wasser und Asther; die Verbindung löst sich auch leicht in kunsatzierter Salpeterskure. Des Bilbersells fällt aus der mit Ammeriak neutralisierten Lösung der Stare durch Bilbersitzet als weißer Riederschlag aus und entspricht der Formel (O.H.)(O.H.)AsO. OAg [M., A. 201, 187].

4,4.Dimethyl-diphenylarsiasture,

Man nemeksi Di-p-tolylärsinizioklanid (s. d.) mit Wasser. He eniziakt sundaint ein diakus Oul (das Oxychlorid?), das jedoch bei waiterem. Wassenstein zu einer weißen kistellinischen Masse, der Ditolylarsinsters, enizert. Die füure kristellisiert zus Alkohol, indem sie leicht kisiöh ist, in kleinen körnigen Kristellen, die bei 187° schneinen; in Wasser und in verdinnter Salnellure sind sie nach in der Hitse nur sehr sehwer kleilen. — Das Nabri um sals kristellisiert zus einer beiß kommuteierten wildrigen Lösung beim Abkühlen in feinen Ridain. Das Silbers als "(C.H.), Aso. O.g., entstehn als weißer Riederschieg beim Verneinen der neutralen Lösung des Reichnstein mit Silberstiret (La Coste, A 208, 20).

Dibensylarminature, (C.H. CH.), Aso. OH.

Liffe men Natrium auf eine ätherleche Lösung von Bensylchlorid und Arsentrichlorid einwirken, so entstehen unter geelgneten Bedingungen nebensinander Tribensylarsin, Tribensylarsinehlorid und Dibensylarsinerichlorid, das leistere nach der Gleichung:

 $2C_1H_2OH_2OH_2OH_3 + Ma_2 = (C_2H_2OH_2)_2A_2OH_2 + 2MaOL$ 

Ans dem Reaktionsgemisch läßt sich Dibensylarsinsaure in folgender Weise isolieren. Man filiriert und sieht den Rückstand noch mehrheh mit wasserfreiem Aether aus. Die Etherischen Aussige werden vereinigt und der Aether verjagt. Die hinterbleibende, gefürbte Masse übergießt man mit Alknhol; hierbei verwandelt sieh das Dibensylarsintrichlorid in Oxychlorid, welch letzteres sich sum Teil, susammen mit dem Tribensylarsin, ausscheidet. Zur Trennung beider Körper kristelligiert men ens Alkohol unter Zusein von alkoholischem Ammoniak um; in der Kälte scheidet zich das Arein fast vollständig aus, wihrend Dibensylersinskure, durch die Wirkung des Ammoniake ans dem Oxychlorid gehildet, als Ammoniuments in Lösung bleibt und durch Abdemufen und Aufnehmen mit währiger Selenture gewonnen wird. - Weiters Mengen der Stare werden ans dem alkoholischen Filtret vom Tribensylerein und Dibensylereinensychlorid erhalten, indem man den Alkohol abdestilliert und mit gewöhnlichem Asther aufnimmt. Is resultiert ein weißes Pulver, besiehend aus Tribensvlarsinoxychlorid und Dibensylarsinoxychlorid. Man kocht es mit verdünnter Natronlange, wohel Dibensylarsinsaure als Natriumeals in Liceung gehi, withrend das giglehfalls gebildets Tribensylersinoxyd in der erkaltetan alkalischen Flüssigkeit kunn löslich ist; man filielert und fällt schließlich aus dem Filtrei die Dibensylarsinaaure durch Neutralisisten mis Selesante [Michaelis, Paetow, A. 203, 61 n. ft.]. — Man kann auch durch Erhitsen von Tribensylarein mit überschüssigem Bensylchlorid Dibensylarsinistichlorid gewinnen; dieses wird durch Zusate von gewöhnlichem Asther som Reektionsprodukt in des Oxychlorid verwandelt, das sich susscheidet und durch Behandeln mit Wasser in Dibensylarsinsaure übergeführt wird [loc. cit. S. 82].

Die Dibensylarsinsture krisiellisiert am Alkohol in weißen, stark lichtbrechenden, perimuitergikusenden Blittschen, die bei 210° sahmelsen; bei häherem Erhitsen tritt Zersetsung ein, wahrscheinlich nach der Gleichung:

 $2(G_{\bullet}H_{\bullet}GH_{\bullet})_{\bullet}\Delta_{\bullet}O \cdot OH = \Delta_{\bullet_{\bullet}} + 2H_{\bullet}O + 2G_{\bullet}H_{\bullet}GHO + (G_{\bullet}H_{\bullet}GH_{\bullet}.)_{\bullet}.$ 

In helfern Alkohol ist die Säure leishis lüslich, schwarer in kochendem Wesser, wenig in Asther, Bensol, Aceton. Durch Erhitsen mit konsentrierter Saksakure wird sie volleitindig sametat, wobei Arsentrichlorid, Bensylchlorid und Tolnol entsiehen:

 $(Q_{1}H_{1}OH_{2})_{1}A_{1}O \cdot OH + 4HOL = Q_{2}H_{1}OH_{2}OH + Q_{3}H_{3}OH_{4} + A_{2}OI_{4} + A_{3}OI_{4} + A$ 

Gegen Onydationsmittel, wie konzentrierte Salpeterskure, Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ist die Dibensylarsinskure recht beständig, aber doch bei weitem nicht so fest wie ihre Muttersubstanz, die Kakodylskure; denn bei langer Einwirkung wird sie zu Arsenskure und Benzoeskure oxydiert [M., Paetow, A. 238, 88—85].

Verbindungen der Dibensylarsinsbure mit Mineralsburen.

Dibensylaminsture vereinigt eich, Shulish wie die Kakodylstare, mit einem Molekül einer einbackehen Stare en aubstrigen Verbindungen. Diese leiten eich möglicherweise von dem Ortho-Hydrat (O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>GH<sub>2</sub>)Aa(OH)<sub>2</sub> ab, indem ein Hydroxyl durch ein Halegenatum oder einem einwertigen Starerest ersets ist [los. eit., S. 88—90]:

(C\_H\_OH\_)\_AsO . OH, HOt = (C\_H\_OH\_)\_As(OH)\_Cl, faine welfe Hudain vom Sm. 198°, schaldet sich asse einer beiß bereiteten Löurng der Dibemylarsbesture in millig verdinster Salasiure beim Erkulten ans; wenig beständig.

(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>±sO.OH, HBt = (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>±s(CH)<sub>2</sub>Hr. Dersiellung analog der Verbindung mit Salmäure; lange prismatische Kristelle, schr agnotation und nicht gran analysanzin zu erlation.

(C,H,OH,),AsO.OH, HEO, = (C,H,OH,),As(OH),NO, feine, lange, esidegilamende Nadeln vom Sm. 198—199°, scheidet sich beim Erkelten einer helß bereitsten Löuung von Dibensylaminature in Salpetensture [D. 1,2—1,3] aus und ist eines beständiger ein die Vertindungen mit den Halogenwamerstoffsturen. Wasser bewirkt hydrolytische Spaliung in Salpetensture und Dibensylaminature.

Salas der Dibensylagsinskure [los. cit., S. 87-85].

Die Alkalienie werden durch Reutralieisren der Sture mit Alkalien erhalten und sind Anders verfließlich.

Basiumaals, [(QH,QH)AsO.O]Ba+8H,O.

Man löst die Sture in Barytwater, führt den Uebeneiraß des Bariamhydroxyds in Karbonat über und verdunetet. Den Rösteisund sicht man mit Alkohol aus, der beim Verduneten das dibenrykeninganre Barium in großen, welfen, infalförnigen Aggregaten hinterläßt. Das Sals entsicht auch durch Zessin von Chlorbarium zu einer kommunicierten ammontakalischen Lösung der Sture als kristallinische Ausscheidung.

Calciumsals, [(C,H,OH,)AsO.OLCa+6H,O.
Darniellung analog den Harimmals, kristellisiert aus Allmhol in blittelgen,

stark verwachennen Erleinllen.

Silberselu, (C.H.OH.), AsO.OAg, smorpher welfer, mir lichtsupfindlicher Mederschlag, enistabt durch Stunie von Milbernitzet au einer Löung von Dibussylarabattere oder dibersylaninasurem Albalt.

#### b) Bekundare Arsinsauren mit substituierien Kohlenwasserstoffresten.

Um zu diesen Verhindungen zu gelängen, kann men einmal von den fartigen, sekundären Arsinskuren mis Kohlenwesserstoffresten ausgeben und sie den allgemeinen synthetischen Methoden unterwerfen; derart sind namentlich nitzierte und earboxylierte Verbindungen von den Elieren Antoren erhalten worden. Oder man bediest sich der direkten Synthese, mit deren Hilfe man insbesondere die Diamino-diarylarsin-

s Buren (s. d.) gewinnt. Diese lassen sich die zotieren und gesintten dadurch die Ausführung weiterer Synthesen. Die Verhältnisse liegen hier also gans ähnlich, wie bei den primären Arsinskuren, nur ist das Gebiet viel weniger beerbeitet, well die sekundären Arsinverbindungen im Gegenseiz zu den primären bisher noch keine praktische Verwendung gefunden haben.

e) Sekundbre Arsineburen mit Mitro-gruppen.

Dinitro-diphenylarsinsaure, (MO, O,H,),450.0H.

Ens Literny von Diphenylandertere (sweekmäßig zieht mahr als 5 g) in einem Geschah von 3 Tellen konsentrierter Balpstenstere und 5 Tellen konsentrierter Beleverbeitere und 5 Tellen konsentrierter Beleverbeitere und 5 Tellen konsentrierter Beleverbeiteren und 5 Tellen konsentrierter Beleverbeiteren und leinteren langen mem Maden wittet. Ist dieser Punkt wreicht, so ist auch die Mistierung beseufet. Man Matie winden und gieft in die nehnfache Mange Wasser ein, wobei sich der größte Tell der Dinivostere softet als gelbes Pulver absolutiet. Um den Best un gewinnen, maste man die Mutterlange mit Retrunkungs schwach alkalisch, engt einek ein und fällt, nach dem Abflitzieren von den ausgewirdenen anorganischen Belsen, durch Behattere. Die Anabente ist quantitativ. Ser Reinigung wird aus Misselig unkristellisiert; man schält bei langesmar Abkühlung ein sossenmenhingendes Aggregat kunne dieber Primen von gelblicher Farbe, die dem monaktiem System angehören. Die Sulktans sehmist bei 250, bei höherer Temperatur verpufft sie ohne Fenerussbehaung [Michaelie, A. 201, 151; vgl. auch Franz. P. 440 188, Bep. Chem. 1912, 518].

Distinctiphenyleminature ist nur spurenweise löslich in Wasser sowie Alkahol, unbelieh in Bessel, Chlorufurse, Asther; in heißem Messelg löst eie eich leicht, in kalten schwer. Von ihren Sulusu sind die Alkuli- und Brünkeliuslus leicht löslich. Des Buriumuslu, [(MO<sub>2</sub>.O.H.),AsO.O],Ba, kristellielert in schwach gelblichen Suhippoten. —

Dus Bilbernaln, (MO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), ±sO. OAg, wird ann der Lösung des Kairinnnalnes durch Eliberations als welfer Riedsziehlag gefüllt. Das Kupfersaln hat die Zestennassenkung: (MO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), ±sO. O. Ou(OH) [lot. eth. S. 188].

4, 4. Dinitro-diphenylarsinshure, (RO., C.H.) Aso, OH.

Initialit durch Marichang von 4-Hillrophenylaminoxyd auf dissoliertae p-Hillrophin bei Gegenvert von Alkali:

NO<sub>2</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>M: N.OH + NO<sub>2</sub>. C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>A<sub>4</sub>O = (NO<sub>2</sub>. C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>A<sub>4</sub>O.OH + N<sub>2</sub>.

Diese Bildungsweise einer sekundkren Amindure entspricht der Dazstallung primitrer Aminduren aus Dianoverbindungen und erseniger Bhure [D.R.P. 980 984, O. 13, II, 886]. Die Substans ist von gelblicher Farbe, werde lieb in Wasser und Allenholt die währige Lösung fürer Allenholts ist gelb gefürkt.

## f) Sekundere Arsinsturen mit Amiso-gruppen,

Eine glatte Reduktion nitrierter sekundürer Arsinefuren zu den entsprechenden Aminosturen ist bisher noch nicht bewerkeiellige worden. Dagegen ist man auf dem Wege der direkten Synthese zu diesen Körpern
gelangt. Wie nämlich in dem Abschnitt über die primitren Arsinverbindungen näher ausgeführt, entsiehen beim Erhitzen primitrer Amine
mit Arsonsaure auf 170—200° primäre Amino-arylarsinsauren:

 $NH_{a}$ ,  $O_{a}H_{a} + A_{a}O(OH)_{a} = NH_{a}$ ,  $O_{a}H_{a}A_{a}O(OH)_{a} + H_{a}O$ .

Die "Arsenierung" bleibt jedoch nicht auf diesem Punkte stehen; ein Teil der entstandenen primären Areineäure reegiert mit einem neuen Molekul des Amins unter Bildung einer sekundären Verbindung:

$$NH_2 \cdot O_2H_4A_2O(OH)_2 + O_2H_4NH_2 = (NH_2 \cdot O_2H_4)_2A_2O \cdot OH + H_2O.$$

Dementsprechend sind die sekundken Amino-diarylarsinskuren als Nebenprodukte bei der Darsiellung der primkren Verhindungen aus Arsenelure
und dem entsprechenden Amin erhalten worden. Ueber den Prozek der
Arsenierung ist a. a. O. 1) sehon des Nötige gesagt worden. Zur
Trennung der sekundkren Verbindung von der primkren löst man im allgemeinen die rohe Arsinskure in der erforderlichen Menge Natronlange
und fällt mit Alkohol. Des Natriumsals des sekundkren Produktes
bleibt debei in der Mutterlauge. Men konsentriert diese stark und
fällt nochmals mit Alkohol, wodurch der Rest der primkren Verbindung
abgeschieden wird. Die Rudlauge enthält die sekundkre Arsinskure.
Zen ihrer Gewinnung verjagt man den Alkohol und neutralisiert mit
Mineralskure; das ansgeschiedene Rohprodukt wird durch Umfällen, Umkrietallisieren oder mit Hilfe eines kristallisierberen Salses gereinigt
[Bende].

4-Aminophonyl-arsinessigsture,

Diese Substanz wurde durch Einwirkung von Chloressignfure auf 4-Aminophenylarsinoxyd bei Gegenwart von Alkali erhalten:

$$MH_{a} \cdot O_{a}H_{a}A_{a}O + OlOH_{a} \cdot OOON_{a} + 2 MaOH$$
  
=  $MH_{a} \cdot O_{a}H_{a} - A_{a}O(ON_{a}) + NaOl + H_{a}O.$ 

Der Vorgang enispricht der Bildung der Methylarsinskure aus Natisumsersenit und Jodmethyl und der Kakodylature aus Methylarsinmyd und Jodmethyl und stallt sich als eine Erweiterung der Meyerschen Reaktion (s. d.) der. Das Produkt wird sunkehet als Calciumsels isolieit und dieses dann durch Kochen mit Wasser und der berechneten Mange Oxalsture serlegt. Die freie Sture krietellisiert aus verdümstem Alkohol bei langsamer Ausscheidung in kleinen Täfelchen, die scharf bei 163° unter stecker Gasentwicklung schmelsen. Leicht löslich in Wasser, Alkalien, wilfrigen Mineralsturen, Methylalkohol, etwas weniger in Alkohol, Riesesig, nicht löslich in Aceton, Acther, Bensol. Die Substatz zeigt die Reaktionen der primären Aminogruppe. Durch Bromwasser in schwach salssmurer Lösung wird sie in Tribromanilin und eine primäre Arsinskure,

<sup>9</sup> S. 74, 78. Dortholm, Himiliach'der ingenischin Arsenwitindungen.

wahrscheinlich COOH. CH, AsO(OH), gespelten [Ehrlich, Beriheim, B. 48, 925].

4,4'-Diamino-diphenylarsinskure, (H.N.C.H.),AsO(OH).

Entstaht neben 4-Aminophenylaminskure bei der Arsenierung des Anilius; die Isolierung ist die in der Ministiung angegebene. Die Subsiens kristellisiert aus 50 jeiger Benigsture in verfilsten Nadeln von Sm. 282°; sie ist Kalich in heißem, sehr sehwer in kaltem Wasser, leicht löslich in überschüssigen Mineraleituren, kanstischen und kohlenseuren Alkalien, heißem Methyl- und Asthylalkohol, warmem Bisessig, unlöslich in Aether, Aceton, Bernol, Chloroform. Die mit Alkali neutralisierte währige Lösung gibt mit Silbernitzat einen weißen, flockigen Miederschlag, der in Selpstamiture und Ammoniak löslich ist. Beriumchlorid falls nicht, auch mit Magneriamischung entstaht in der Hitse kein Niederschlag (Unterschied von der 4-Aminophenylaminature). In salmaurer Lüsung wird die Diamino-diphanylaminesure durch Netziumnitzit glett diasotieri, und swar an beiden Aminogruppen; die so exhaltene Tekrasoverbindung lift sich zu Agofarbstoffen kuppeln, zum Phenol verkochen usw. Beim Brhitsen mit Jodwanerstoffskure liefert Diamino-diphenylaminskure smechliefilich para-Jodanilin, worene folgi, daß beide Aminogruppen in para-Stellung sum Arsenskureresi sishen [Bends, B. 41, 2867].

Auch Pyman und Reynolds [Soc. 98, 1184] haben die Skure aus dem rohen Arsenierungsprodukt des Anilins isoliert, aber in anderer Weise als Benda. Sie digerierten die "rohe Arsinskure" mit soviel Natronlauge, daß eine schwach alkalische Lösung entstand und filtrierten vom Rückstand ab. Dieser enthielt die sekundäre Arsinskure, die über das Berinnsalz gereinigt wurde. Der Schmalspunkt wird zu 248—249 (unter Zerseisung) angesteben.

Des Bariumeals kristallisiert aus Wasser in Priemen und enispricht der Fermel [(RH<sub>2</sub>, C,H<sub>3</sub>), AsO. O], Bu + 7 /µH<sub>2</sub>O. Dus Matriumeals, (NH<sub>2</sub>, C,H<sub>3</sub>), AsO. OMs, bildet messekline Taftén mit 5—8 Melekülen Wasser und sehnelles bei 83° in seinem Kristallwasser; biologische Wirkung des Heistummisen; U. 16, 1, 1189.

4,4-Dinestamino-diphenylarsinskure (CH<sub>2</sub>,00,RH.O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsO(OH).

Man behandelt die währige Löung des diamino-diphenylarsinsauren Ratriams mit Emigeturmahydrid; es entsteht suntehts ein Histomohing, der alsbeld unter Temperaturstelgering wieder in Löung geht. Boheld keine diamitischere Substans inder nachstweisen ist, füllt men des Reaktionsprodukt durch Salasture und kristellisiert en aus 20% inger Emigeture um. Man schilt ein welfes Kristellpalver vom Sm. 200—200%, oder bei langumer Kristelliention aus verdimster Löung derbe, benschriftige Primmen vom Sm. 200° [Bends, B. 41, 2070]. Pyman und Beynolds [Soc 25, 1185] haben die Substans durch direkte Einwickung von Heigelturesmhydrid auf finte Diamino-diphenylarsinsture dargestellig beim Umkristellisteren aus Wesser erhielten sie resettunförmig grappierte Hedeln, die 3 Molekule Kristellwamer ent-Helten und bei 275° schmologe.

Disselamino-diphenylaminature ist significh Rollah in heifem, sahr sohwer lib-

Hob in kuliam Wasser; leicht lüstich in Soda, Ammoniak, verdünnter Lange, warmem Alkohol, Messaig, kunn löstich in Assim und Asther. Das Ratriums als kristallisisch aus Wasser in prismatischen Hadeln, die 9 Molektile Kristallwasser enthalten und in Alkohol leicht löstich sind; es sehmiles bei en 80° in seinem Kristallwasser. Unber die biologische Wirkung vgl. O. 18, I, 1163.

4,4'-Diamino-8,8'-dimethylphonyl-arsinsture,

Interials analog der 4,4-Diaminodiphenylarsinalure bei der Amenierung des o-Toluidius und wird in entegreehender Weise isoliert. Die führe kristellisiert sas 25°/siger Resigniure in kunsen, schlef abgeschnittenen Prissum vom Sm. 248° [Benda, H. 41, 2571]. Pyman und Beynolds [Bos. 98, 1181] beben für Produkt aus koehenden Wasser untkristellisiert und mikroskopische Radela schaltun, die bei 247--249° unter Zensetsung schmolsen. Leicht Relich in überschlünigen Mineralsimen und Alkalian, fast untstehe in kultum, schwer Ralish in heifem Wasser, in Methylalkolol, Alkohol, Bissenig, in der Witzme Isieht Rulish. Beim Erkitsum mit Jodwansschöftlure entsteht p-Jed-o-toluidiu, H<sub>2</sub>N. O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)J, wurzus die Konstitution folgt. Das Nateriums als der Sünre (RH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO. ONa + 7½H<sub>2</sub>O, bildet Nadeln, die bei 74-78° in ihrem Kristellwasser schmalum; sie verlieren bei 100° 5 Mole Wasser, den Rast bei 180°. Biologische Wirkung: O. 10, I, 1169.

4,4-Diacetamino-8,6-dimethylphenylareineBure,

#### HO. O.A.[(HO),H.O. HR. O.H.O]

Man behandelt Diamino-dinethylphenylarshafture entweder direkt [Pyman, Beynolds, Soc. 98, 1188] oder bei Gegenwart von Wasser und einem Molekill Hatronieuge mit Hengelmeenhydrid [Benda, B. 41, 2978]. Des Produkt kristallisiert ans 98% iger Ensignime in abgeschrägten, diamentglämsenden Prissan, die bei 227° erweichen, aber sen bei 938° eich unter Anfanktumen sensetzen [Benda]. Pyman und Beynolds kristallisierten ans Wasser uns; ihr Priparat entitielt % Mole Wesser und sehmels bei 948—944°. Die Löstichkultsverhältnisse entsprechen denen des niederen Homologen. Des Natriumsals, (C.H.O.RH.C.H.), Aso. ONa+6H,O. kristallisiert in Hadeln, die bei 105—107° in ihrem Kristallwasser schmalzen und in Alkuhol sehr leicht löstich sind. Vgl. auch C. 10, I, 1162.

The Tetrabrom-diaminodiphenylarsinsture,

#### (HH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>B<sub>4</sub>), A<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH,

and size Hexabrom-diamino diphenylarsins bure, (MH<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>HBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>£0.0H, beide mit noch unbekannter Stellung der Substituenian, bei Mishaelis erheiten [A. 201, 163]. Behandelt men akulich die Dinitro-diphenylandniture in sunsonla-kalischer Löung mit Behandeltwaserstoff, so werden die Elirogruppen redmisch, während gleichneitig Sehwefelung am Arsen einteliä. Das Produkt Mit sich inclieren und mit Bromwaser anydisren; je nachdem die Tumpunker dabei niedziger oder höher ist, estabakt die Teitrabrom verbindung (Sehmalspunkt unsaharf 187°) oder die berätndigere Hexabrom verbindung. Leintere hildet, durch Umfüllen gereinigt, ein welfes Palver vom fich. 287°.

## 1) Sekundere Arsinsturen mit Hydrowyl-gruppen.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Amino-disrylarsinaturen in mineralesurer Lösung glett dissotieren; beim Verkochen dieser Dissolösungen wird in normaler Reaktion die Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe erseist unter Bildung von Oxy-diazylarsinskuren.

4,4'-Dioxy-diphenylarsiasEure, (HO.O.H.),AsO.OH.

Man dissotiert 4,4'-Diamino-diphenylarsinsiture und verkocht durch Binlaiten von Wasserdampf. Zur Isolierung des Beaktionsprodukts stätigt man mit festem Kochenis und simmpft den Mineraleturetberschuß durch Natriumacetat ab. Die ausgeschiedene Dioxyalure wird aus 50% iger Besigsture umkristellisiert. Sie hildet dann dünne Platten mit riesiger Oberfitche vom Sm. 289°. Die Substans ist leicht löslich in Alkalien, heißem Alkohol und Bissesig, schwer löslich in kaltem, etwas besser in kochendem Wasser, unlöslich in Asther, Bensol, Ligrein [Benda, B. 41, 2871].

4,4-Dioxy-8,2-dimethylphonyl-assinsture,

HO.OH. OH. OH.

Dazziallung analog der verbeschriebenen Verbindung durch Diesetieren von 4,4'-Diemino-8,2'-diesethylphenylarskeiture und nachfolgenden Verkochen. Beim Berkalten der flicierten Lösung scheidet sieh das Produkt infulge seiner geringeren Lös-lichkeit ehne weiteren ab, so daß sieh Eusein von Kochenla und Habrigmanstat erfehleit Hach dem Umkristellisieren aus 78 % iger Essigniure schmilist die Sture bei 247°; sie ist leicht löstich in Albeiten und warmen Alkohol, siemlich leicht in heißem Einenig, sehr mitwer löstich selbet in siedendem Wasser, unlöstich in Action, Bernol, Ligrein [Banda, B. 41, 2072].

- 5) Sekundare Arsinsturen mit Carbonyl-gruppen.
- 4,4'-Diearboxy-diphenylarsinsaure, para-Dibenzarsinsaure, (HO,0.0,H,),AsO.OH.

4,4-Dimethylphenylaminature wird in nicht zu konzentrierter, währigt alkalischer Lösung bei es. 50—60° mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Nachdem Eintstrbung eingetreten ist, filtriert man und fällt das Reaktionsprodukt durch Zusats von verdünnter Salzsture. Die so erhaltene Dibensarsinskure ist in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich, schwar löslich in Alkohol; in konzentrierter heißer Salzsture löst sie sich in geringer Mange und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten zuweilen in etwas größeren Kristallen ab, während sie sie der heißen verdünnten Lösung ihrer Salze durch Fällen mit Salzsture in Form eines kristallinischen, aus feinen gilinsenden Blättehen bestehenden Niederschlage erhalten wird. Die Substans schmilet nichts; beim Erhitzen auf hohe Temperatur (auf dem Platinblech) erweicht ale erst in Momente der Zersetzung, um dann unter Entwicklung von starkt nach Arsen rischenden Dämpfen zu verzihmmen.

Die Sales der Dibensarrinsktre kristellieleren sthlecht und sind noch zieht in einheitlicher Form erhalten worden. Beim Verstehe, sie danstytellen, zestl-

tiert meist ein in seiner Kussemeinsteung variierendes Gemisch aus noutraless (Formel I) und saurem Sals (Formel II):

Beschrieben sind ein Onleium- und Bariumsals, erimiten durch Kochen der Stare mit Wasser und Calcium (Barium-)kurbonst, Ffitzieren und Fällen mit Allahel, sowie ein Silbersals [La Coste, A. 208, 21].

para-Dibensarsinakure-methylester, HO.OAs(C,H,OO.OGH,). Men erwizet dibensarsinatures fillber mit Jodnethyl im sugaechnolumen Robr auf Wasenbadismperatur. Hierasf wird der Ueberschuft des Halegensikyle abdestilliert und der feste, durch etwas freies Jod brünnlich gefürbte Rüskeinad mit Alkohol ungeliet. Der Neter scheldet eich in undertlich kristallinischen, gewühnlich sehwach gelb gefürbten Krusten ab, die erst oberhalb 200° sehmelsen [Le Ooste, A. 200, 25].

#### e) Sekundäre Arsinsäuren mit komplisierterem Ringsystem.

Dicampferarsinskure, (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>.O)<sub>2</sub>AsO.OH. Man läst Arsentrichlorid auf Natriumeampfer bei Gegenwart von Tohiol sunkehst unter Kühlung einwirken. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, erwirmt man eine Stunde auf dem Dampfbade, gießt dann in Wasser und zieht das Produkt mit heißer Natronlange aus. Aus dem erkulteten alkalischen Extrakt füllt Selsskure die Dicampferarsinskure aus, die durch Kristelliseiten aus Bensel und Alkohol gereinigt wird. Sie bildet dann durchsichtige, farblose Priemen, Sm. 266° unter Zerseisung. Fast unlöslich in Wasser und Idgrein, löslich in Bensel, isichter noch in Chlorofum sowie Alkohol. [a]] = + 186,6°. Die Substans ist eine einbesische Sture, deren Alkalitalie in Wasser und Alkohol Enferst löslich sind. Durch doppelte Umseisung können daraus andere Salas erhalten werden, z. B. mit Eilbernierst des Silbersalz (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O)<sub>2</sub>AsO.OAg, weißer, allmühlich, namentlich beim Erwitzmen, kristellinisch werdender Niederschlag; oder mit Cadminmehlorid das Oadmiumsels.

kristallinische, in Wasser schwer löstiche Fallung.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird die Diesunpferaninstere nicht verändert; schmillet man die aber mit Alkali, so serfällt sie in Campfer und Arsenstere, — Bei der Einwirkung von Phosphorpeninchlorid auf diesunpferanshaures Kalium entstaht ein Oxychlorid (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>AsO. Cl.; farhlose Kristelle aus Chloroform vom Sm. 158°. [a]B = + 106° in Chloroform. Diese Substans ist sehr empfindlich gegen Fenchtigkeit und sersetzt sich schnell an der Luft [Morgan, Micklethweit, Soc. 93; 9146].

#### 7. Sekundere Arsindisulfide, -trisulfide und Thiograinsauren,

Tetraphonylarsin-disulfid, [(O.H.).As].S..

Man leitet in eine stack ammoniakalische Lösung von Diphenylarsinature eiwa swei Stunden lang Schwefelwasserstoff ein und überstätigt die Lösung mit Schwitze. Das Disulfid scheidet sich dann mit
Schwefel gemischt als harsige Masse aus, die jedoch bald kristellinisch
wird; durch mehrfaches Umkristellisieren aus Alkohol erhält man es in
weißen Blätischen. Die Einstehung des Körpers aus der Diphenylarsinsture dürfte so zu erklären sein, daß sich suntches Diphenyldithioarsinsture (als Ammoniumsals) bildet, die dann, beim Anstuern, nach
der Gleichung:

$$2(0_{1}H_{1})_{2}A_{1}B_{1}B_{1} = [(0_{1}H_{1})_{2}A_{1}]_{3}B_{2} + H_{1}B + B$$

sarfillt. — Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte, klare Lösung von Diphenylaminsture in Einessig resultiart Tekraphenylaministure in Einessig resultiart Tekraphenylaministure in Einessig resultiart Tekraphenylaministusig und einer dickfitterigen, trüben Masse susammen, die erst bei 110° dünnfitusig und wasserhell wird. In gelbem Schwefelammonium ist das Disulfid Isioht löslich, wahrscheinlich unter Bildung eines Sulfarsenisis [Michaelis, A. 831, 154].

Tetranitro-tetraphenyl-arsintriculfid, [(NO., O.H.).Asl&.

Tekunitro-tekupkenyidianain wird in Bensol suspendiars und mit überschünigem Sekwelel gekocht, wobel drei Atome Sekwelel addiert werden. Kan verdunist das Lönngunittel und reinigt das surückbleibende, gelbe Sulfid durch Umkristellisieren. En schmilte bei 69° [M. A. Mil. 155].

Dibensylthioarsinsture, (Q.H., OH.) AsO(BH).

Man laites in eine alkalische Lösung der Dibemylarsinskure längere Zeit Behvefelvensentoff ein und neutralidert dazu mit verdüttnige Balaufero. Die Substans scheldet sich als weißen, floekiger Felver aus, das in Bennol, Rieseig und Alkohol löstich ist und aus Alkohol in weißen, perlausitargitinsenden Bilitichen vons Sm. 197—199° kristellidert [M., Pastew, A. 208, 90].

## 8. Sekundāre Arsinvarhindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetraaryl-diareine.

Behandelt man die sekundkren Arsinoxyde oder auch die entsprechenden Arsinekuren mit einem energisch wirkenden Reduktionsmittel, so treism unter Eliminisarung des gesamten Sauerstoffs 2 Moleküle mit ihren Arsenstomen susummen:

Die so gebildeten Tetrastyldiarsine sind dem Kakodyl,

(OH,), As -- As (OH,),

analog konstituieri.

# Tetraphenyl-disrsin, Phenylkskodyl, (O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), As—As(O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>),.

Man erhält diese Verbindung, wenn man Diphenylarsinoxyd in Alkohol löst, phosphorige Sture im Ueberschuß hinsufügt und am Rückflußkühler kocht. Nach einiger Zeit scheidet sich das Phanylkakodyl als farbloses Oel aus, das allmählich kristallinisch erstarri. Man wäscht es mit Aether und trocknet im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbede [Michaelia, Schulte, B. 15, 1954]. Eitwas schwieriger verläuft die Darstellung aus der Diphenylarsinsäure; man muß hier mit einem großen Ueberschuß von phosphoriger Säure sehn Stunden im Bombenrehr auf Wasserbedtemperatur erhitsen [M., A. 321, 143]. — Phenylkakodyl bildet eine weiße, kristellinische Masse oder lange, weiße Nadeln. Es entstindet sich leicht an der Lufb, ist in Alkohol etwas, in Aether weniger leicht löstlich und schmilst bei 185°; bei der trockenen Destillation serseist es sich, indem elementeres Arsen und Triphenylarsin entstehen:

$$8(C_1H_2)_4Aa_1 \rightarrow 4(C_1H_2)_2Aa + Aa_1$$

Mit Chlor bildet Phenylkakodyl Diphenylarsintrichlorid; en der Luft oxydiert es sich schnell, entweder sum Anhydrid der Diphenylarsinskure,

$$(O_aH_a)_aAa_a + O_a \rightarrow (O_aH_a)_aAa_aO_{a_1}$$

oder bei beschränktem Luftsutrits (s. B. in stark kohlensäurshaltiger Luft) sum Diphenylarsinoxyd.

Totranitro-tetraphenyl-diarsin, (NO, .Q.H.), As-An(Q.H., NO.).

En einer Lösung der Dinitro-diphenylaminelure in Einemig fügt men einen nicht zu großen Ueberschuß von phosphoriger Sture, ebenfalls in Blannig gulöst, und kocht, his sich des Diarrin in filmmersden Blätteben ansuheldet. Abdem filteler men und erhitzt des Pilirat weiter, his eine neue Abenheidung erfolgt, die wie die erste behandelt wird unf. Durch diese Arbeitsweise verhindert man eine weitere redunierende Binwirkung der phosphorigen Stare auf die Ritrogruppen des gehildsten Diarrins. Die vermidelenen Anschluse desselben werden mit Allenhei angewasehen und getroeknet. Umkristellisieren Bibt sich die Subsisse micht, de sie in Lösungemitteln nicht löstich ist. Sie sehmilist bei 900° zu einer hellgelben Finzelhalt und verpufft bei höherer Temperatur; mit Chier, Brom sowie mit Schwefel rengiert sie leicht, wobei Dinitro-diphenylamin-belogenide inw. schulfid untstahen [Mi., A. 881, 149].

Teiramino-beiraphenyl-diarein, (MH, QH), As -As(QH, MH,).

Diese Substans enteicht durch mengischere Rinwirkung von phosphoriger Store auf Dieliro-diphonylandashare. Man kocht in Rieunigibung so lange, his der susuch gebildete, filmmerade Riedensching wieder in Lieung gegungen ist, und gießt nuch dem Erindien in Wesser. Dabei scheidet sich die A est ylver bind ung des Teinnehmeistenphenyldisiering in volumindem, galblishen Flocken aust, während der größere Tell der Bese, nicht acceptiert, als fiels in Lösung bleibt und aus dieser durch Reisenlange gefällt wird. Mas stieht welfe Flocken, die sich aber mach gran förben und wegen ihrer Kensetzlichkeit zieht umfrieienlisten werden können [M., A. 861, 180]. Teinning-teinsphenyldiende woll auch durch Reiselden der Dielirodiphenylande.

sture rati Sima und vardinazior Sulmature bei 60° arbaltun werden (Frans. P. 440 198, Rep. Chem. 1818, 518).

Tetrasetamino-istraphenyl-diarein,

(O,H,O, NH, O,H,),A. -- A. (O,H,NH, O,H,O),

Reinisht eis Nebesprodukt bei der verbeschriebenen Danstellung des Tetraminetetraphenyldinesine und ist etwas beständiger als dieses. — Die Austylverbindung scheidet sich aus fürer Lösung in Riemig oder Alkohol auf Sassin von Wasser als weißes Pulver ab, das bei 160° unscharf schmillet (M., A. 881, 150).

## III. Die tertiären Arsinverbindungen.

#### 1. Tertiare Arsine,

- a) Tertifice Arsine mit Kohlenwasserstoffresten, und swar
  - a) Mit fetten und aromatischen Radikalen,

Man erhalt diese Verbindungen, indem man Zinkalkyl auf primare oder sekundare Chlorarsine einwirken 1854:

> $ArAsOl_1 + Zn(B)_2 \rightarrow Ar(R)_2As + ZnOl_2$ .  $2(ArAr')AsOl + Zn(B)_2 \rightarrow 2(ArAr')RAs + ZnOl_2$   $bsw. 2ArRAsOl + Zn(B')_2 \rightarrow ArRB'As + ZnOl_2$  $[Ar = Aryl_1 R = allphatisches Radikal].$

Die Reaktion vollsieht sieh in Bensol oder Asther. Zur Isolierung des Produkts destilliert man des Verdünnungsmittel ab und behandelt den Bückstand mit Alkalilange; des abgeschiedene Arsin wird abgehoben, mit Calciumchlorid getrocknet und rektifisiert. Statt der Zinkalkyle sind in neuerer Zeit auch Magnesiumhalogenelkyle in Anwendung gebracht worden.

Die bisher bekannten festeromatischen tertillren Areine sind sämtlich furblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von mehr oder minder starken Geruch. In Wasser sind sie unlöslich, mit Alkohol, Acther, Benzol dagegen mischber. Sie besitzen kann besieche Rigenschaften. In ihrem Verhalten stimmen sie mit den rein allphatischen sowie den rein stomatischen tertillren Arsinen derin überein, daß sie 1. sich leicht mit Halogenen zu Dihalogeniden vereinigen:

B'R"R"As + Hig. = B'R"R"AsHig.

2. durch Anlagerung von Halogenalkyl Arsoniumverbindungen liefera:

 $RR^{\mu}R^{\mu}A_{\mu} + R^{\nu}I_{\mu} = R^{\mu}R^{\mu}R^{\nu}A_{\mu}I_{\mu}$ 

#### Fettarematische, tertilire Araino. Tabelle 14.

Name and Formel	BåL	Bildungsveite	Liberaturangahan
Panyl-dimethylassin (C <sub>a</sub> H <sub>a</sub> )(CH <sub>a</sub> ) <sub>a</sub> Aa	200°	Ans Phenyldishloramin, C.H.AsCh, und Shakmethyl oder Mekylmagnesium- jodid	Michaelis, Link, A. 1967, 208 Winmill, Sec. 101, 729
Phenyl-dikitykenin C <sub>k</sub> H <sub>k</sub> (C <sub>k</sub> H <sub>k</sub> ), As	94.0*	Aus Phenyldishloranda und Einklich in Bussel oder Asther; aus Ammo- bensel und Quadraliber- distryl	La Conte, Michae- lis, A. 1831, 219 Michaelis, Bohulte, R.15, 1988
Passyl-mathyl-allyl-arcin (O <sub>c</sub> H <sub>c</sub> )(OH <sub>c</sub> )(O <sub>c</sub> H <sub>c</sub> ) &s	Laringer Radias Radias	Aus Phenylmethylbrons- amin and Allyljedid in Asther bal Binwirkung von Magnesiumstanb	Winmill, Soc. 101, 794
Phonyl-Ethyl-n-propyl-arela (C,H,)(C,H,)(C,H,)As	945°	Ans PhanyBihylbromersia und Zhakpropyl in Asther	Ebends, 8, 791
Diphenyl-methyl-arela (O,H <sub>e</sub> ) <sub>e</sub> (CH <sub>e</sub> )As	805°	Am Diphenyloklomenin med Zinkmethyl in Bennol	Michaelis, Link, A. 207, 190
Diphenyl Hitryl-acuta (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) in	890° fm 00	Aus Diphonylchlorandn und Sinklithyl in Bennel	La Coste, Michae- lis, A. 201, 223 M., Link, A. 207, 196
p-Tolyl-dimethyl-amin (C,H <sub>s</sub> )(CH <sub>s</sub> ) <sub>s</sub> As	980°	Ans p-Tolyidiaklamenta and Enknethyl in Assiser	Michaelis, A. 230, 304
p-Tolyl-distayl-auda (O,H,)(O,H <sub>a</sub> ) <sub>a</sub> As	250*	Aus p-Tolyicklorumin und Einklichyl	Whends, 5. 305
p-Toly)-phenyl-kihyl-arein (O,H <sub>e</sub> )(O,H <sub>e</sub> )(O,H <sub>e</sub> )As	910—996° bel 50 xmm	Ans Phenyl-p-Tulylehlor- amin and Einkhibyl	Michaelis, A. Mil, 188

## f) Tertitre Arsine mit nur gromatischen Rudikalen,

Für die ieriären, rein aromatischen Arsine hat Michaelis eine allgameine direkte Synthese aufgefunden, die eine gewisse Achnlichkeit mit der Fittigschen Synthese hat. Man läst nämlich Natrium auf ein Gemisch von Arsentrichlorid und Halogenaryl [gewühnlich die Bromverbindung] einwirken, wobel als Verdünzungsmittel meist Asther benutzt wird. Der Vorgang läst sieh durch die Gleichung wiedergeben:

8 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br + AsOl<sub>2</sub> + 6Ns = (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As + 8 NsOI + 8 NsBr.
State Assentrichlorid kenn men such primere Aryldichlorareine verwenden und so su gemischten tertifiren Andnen gelängen:

2B. Br + B'AsOl<sub>2</sub> + 4 Ns = (B)<sub>2</sub>R'As + 2 NsOI + 2 NsBr.

Je nach den Komponenten verläuft die Reaktion verschieden lebhaft; bisweilen muß man sie, wenigstens im Anfang, durch Kühlen mäßigen, in anderen Fällen durch Erhitzen unter Rückfinß, sum mindesten in den spätaren Stadien,; unterstäten. Stein ist sur Beendigung der Reaktion längere Zeit erforderlich. Man filtriert dann vom Ungelösten ab und verjagt aus dem Filtrat des Lösungsmittel. Der sunächst ölige Rückstand erstant beim Erkulten und Siehen, eventuall Reiben mit einem Glasstab, in vielen Fällen kristellinisch und liefert dann durch einfaches Umkristellisieren des reine, tertiltre Arsin; unter Umständen sind jedoch besondere Isolierungsmethoden nötig.

Sämiliahe rein aromatischen tertiären Amine sind feste, kristellisierte Körper, unlöslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln mehr oder minder löslich. Sie bestissen keine basischen Higenschaften und lösen sich daher auch nicht in konzentrierten, währigen Säuren. Mit Platinehloridehlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung vereinigen sich jedoch die tertiären Amine zu hallgelben his gelben, häufig kristellinischen Verbindungen der allgemeinen Formel

Diese sind in Alkohol meist schwer löslich und fallen daher beim Vereinigen der Komponenten direkt aus. Mit Queckellberchlorid bilden die
tartikren Arsine Doppelverbindungen R.As, HgCll, die weiß und kristallinisch sind; man stallt sie meist in alkoholischer Lösung dar und kann
sie bisweilen zur Abscheidung und Isolisrung eines Arsine benutzen.
[Vgl. Michaelis, A. 331, 346.] Von den sonstigen Reaktionen der
tartikren Arsine sind die folgenden als besondens wichtig hervorscheben.
Halogene werden isicht addiert, wobei Triarylarsindihalogenide
entstehen:

Manche tertière Arsine versinigen sich auch direkt mit Schwefel unter Bildung eines Triarylars insulfids:

$$B_{\mu}Aa + B = B_{\mu}AaB$$

Durch Einwirkung von Halogenalkyl können Arsoniumverbindung en gebildet werden:

$$R_AAs + R'J = R_AR'AsJ$$
.

Endlich lassen sich die turtikren Areine durch Erklissen mit Arsentrichlorid in primäre Chloraraine (s. d.) überführen:

$$R_a A s + 2 A s Ol_a = 8 R A s Ol_a$$

Triphenylarsin, (C.H.).As. Zur Darstellung dieses Körpers läßt man Natrium auf ein mit Asther verdünntes Gemisch von Arsentrichlorid und Chlor- oder Brombensul einwirken [Michaelis, Reese, B. 15,

2876; Philips, B. 19, 1031; M., Loesner, B. 27, 264]. Handelt es sich um die Gewinnung der kristallisierten Verbindung, so ist Brombensol vorsusiehen [M., A. 231, 160]. Weitere Bildungsweisen von Triphenylaruin sind die folgenden. He entsteht als Nebemprodukt bei der Darstellung des Diphenylchlorarains, wobei es in den hochsiedenden Rückständen hinterbleibt und beim Stehen anakristallisiert. Beim Brhitzen von Phenylarainoxyd bildet sich Triphenylarain;

$$80_{\rm e}H_{\rm e}AsO \rightarrow (0_{\rm e}H_{\rm e})_{\rm e}As + As_{\rm e}O_{\rm e}$$

[La Coste, Michaelis, A. 201, 287—240]. Jodersonobenzol gar-falli beim Britisen in Triphenylarsin, Arsenjedid und elementares Arsen;

$$8(O_aH_a)_aA_{a_a}J_a \rightarrow 2(O_aH_a)_aA_a + 2A_aJ_a + A_{a_a}$$

[M., Schulte, B. 15, 1954]. Phenylmagnesiumbromid liefers in Asther sowohl mit Arsentrichlorid [Pfeiffer, B. 37, 4691] als such mit Arsentrioxyd [Sachs, Kantorowicz, B. 41, 2768] Triphenylardin.

Das Triphenylarein bildet farbloss, durcheichtige, glastränsende. Tafaln oder Blättschen; die Kristelle gehören dem triklinen System en und sind isomorph mit Triphenyletibin, (C.H.). Bb. Das spes, Gew. beirigs 1,808. Der Schmelspunks wird von Michaelis in den Elteren Arbeiten zu 58-59°, in der streemmenfessenden spätzren Publikation [A. 391, 161] su 60° angegeben [Pfeiffer: 57°; Bachs, Kantorowidz: 60,5°]. Oberhalb 860°, im Kohlensturestrom, ist Triphenyiarein uncersoist fitichtig. He ist unitalieh in Wasser sowie in Belzsture, in kultem Alkohol schwer, in siedendem leicht löelich; Aether und Bennol nehmen es in großer Mange auf. Verseizi man eine Lösung der Substanz in verdünntem Alkohol mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, so scheidet sieh die Verbindung (QH4), As, HgCL je nach den Konzentrationsverhältmissen in perimuiteralinzenden Blätichen oder als pulverin kristallinischer weißer Klederschlag ab. Mit Platinchloridohlorwaaserstoffskure in heifer alkoholischer Lösung vereinigt sich Triphenylanda za dem Doppalenia [(C.H.), As], H.PtCl., hallgabe Blattchen ans Chloroform, Sm. 286 , schwer löelich in heißem Allenhol. -Ohlor und Brom werden leicht addiert, wobel Triphenylars indichlorid (-dibromid) entsteht:

$$(O_nH_n)_nA_n + OI_n \rightarrow (O_nH_n)_nA_nOI_n;$$

mit Jod erhält man ein Perjodid, (Q<sub>t</sub>H<sub>s</sub>)<sub>s</sub>AsJ<sub>4</sub>. Mit Schwafel reegiert Triphenylarsin beim Kochen in Schwafelkohlsmetofflösung oder beim Zubemmenschmelten unter Bildung von Triphenylarsinsulfid:

 $(0_{a}H_{a})_{a}Aa + B = (0_{a}H_{a})_{a}AaB.$ 

Lass man Jodnethyl in der Whrms sur Triphenylarein einwirken, so findst Vereinigung statt und es entsteht Triphenylmethylarsonium jodid: (C.H.).As + CH.J - (C.H.).(CH.)AsJ. Analog erhilt man mit Chlorenigeiure des salesaure Triphenylarsinbetain: (C.H.) As COOH

[vgl. hieran besonders: A. 201, 240 ff.; A. 221, 151 ff.].

Behitst man Triphenylamin mit Phosphor im Rohr auf 800°, so wird das Arsen verdrängt und es emisieht glatt Triphenylphosphin und elementares Arsen. Anderseits liefert Triphenylatikin beim Erhitsen mit überschündigen Arsen auf 850° Triphenylarsin neben Antimon [Krafft, Neumann, B. 84, 569].

Hemelege, arematische, tartifre Areine. Tabelle 15.

Name and Formal	Ban.	Bildungsweisen	Liberatorungaben
Diphanyi-p-tolyi-amin (O.H.) (O.H.) An Verb, mit HgOL H.PhOL	50° 147° 288°	Aus p-Tolyldichlersmin, Bromboned und Hairiam in Anther	Michaelis, A. Mi, 187
Phenyldi o tolyi andın (O.H.)(O.H.) As Verb. mil HgCl. H.PtCl.	101° 256° 910°	Ans Phenyldioblerszein, p-Brossioluel und Knirkum in Asther	Ebenda, S. 109
Tri-p-tolyl-amin (O.H.), As Verb. mit BgCl <sub>e</sub>	148° (148°) 948°	1. Durch Beldinen von p-Tolylaminosyd, 2. son Armaistohlorid, p-Brom- iolual und Raistons in Acther, 2. sam p-Tolyl- magnatismbromid und An <sub>2</sub> O <sub>p</sub> .	La Coste, Michaelia, A. 201, 269 La Ceste, A. 201, 26 Michaelis, A. 201, 200 Sachs, Kantorowicz, B. 41, 2769
Tri-sa-talyi-amin (O,H.),As Vers. sais HgOl,	96° 174°	Ans Americiehlorid, se-Bromiolool u. Hairing in Asther	Michaelis, A. Mi, 216
Tribensyl-anda (O.H., OH.). &s Verb, mis HgO.		Aus Aventrichlorid (1 Mol), Benrylshlorid (1 Mol) und Rakrium (5 Mol) in Asther unter Kostis von Endgusier )	M., Pasiow, A. 200, 62; 66. Mannhelm, A. 261, 206
Phonyldi-(1,4-dimethy)- phonyl)-arcia O.H. As (O.H. (OH.) L. Vorb, mit Hg (I. H. Phon	994 9947 es.300* E. 7622,	Aus Brom swaylol, Phonyl- dichloments und Matrima in Assuer	Michaelie, A. Mil, 283

<sup>.\*)</sup> Diese Synthese verlänft wardere glatt, well anderdem soch die Verbindungen (O.H.GH.).AsGi, was (O.H.GH.).AsGi, extrichen. Die Aufscheitung des Retkilonsgenisches ist in dem Abselmitt über Dibennyl in zinnet nur 'eingebend besehrleben wurden.

Mana and Formel	8m.	Bildangsweise	Literatumogaban
Tri-(1),4-dimethy)- phony))-expla [(1,H <sub>0</sub> ()H <sub>0</sub> ), has Verb, min Hg()],	100°	Ans Amenicicalorid, Brom- st-sylol and Makeina in Asther	Michaelis, A. 201, 980
Tri-(%,5-dimethyl- phenyl)-arein [O.H.(OH.), j.As Verb. mit HgOl	157°	Aus Aruentzichlerid, Bross- 19-sylel und Mateium in Asther	Monds, S. 922
Phasyldi-(8.4.5-tri- methylphenyl)-actin O.H. Asi O.H. (0H.).). Verb. mil HgO. H.PtO. HAnOl.	198,8° 298° 297° 177°	Am Phenyldishlorards, Monobrompsendosumol und Hairima in Asther	Ebends, 6. 229
Tri-(2,4,5-irimathy)- phony))-archy [O,H,(OH,),LAs	2024	Aus Aremisicklorid, Brom- pseudosumol und Matrium in Asther	Hbends, 8, 217
Tri-(1,4,6-trimethyl- phonyl)-train [O <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (UH <sub>2</sub> ), 1,4a	170°	Am Americahlorid, Mono- brommenityien und Reirium in Asther	Hbenda, 6. 208
Tri-(4-Rinyhphenyl)- azzin [O,H,(O,H,)]_As Varb, znit HgCl,	78°	Ane Americiahlorid, p-Brumkhylbensol und Hairium in Asther	Hbends, S. 226
'ri-(4-isopropyiphenyi)- aran [C.H., CHICH \] As Verb, mit HaCl,	130 bis 140° 843°	Ane Armentrichlorid, p-Bromannol u. Natrium in Anther	Mbends, 8, 1985
hi-(P-teri,buly)phanyi)- sonin [O <sub>s</sub> H <sub>4</sub> , O(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> As	883*	Aus Amenicioblerid, 9-Bross-terbile-butyibessed [Sm. 13°, Sd. 230°] und Matrium in Behaol	Ebends, S. 941
Tri-(1-maphiy))-amin (C <sub>10</sub> H <sub>1</sub> ) <sub>0</sub> An	9620*	Ans a-Brownspicksin, Answirksblord u. Satrium in Asther	Wonds, S. 242
Tri-(B-mapkiyi) armin (C <sub>10</sub> H <sub>1</sub> ) <sub>0</sub> An Verb, mit HgCl <sub>2</sub>	165° 947°	Am B-Brownsphialis, Associationlocid u. Heleigen in Assiste, Wird ther die HgUl <sub>2</sub> -Verbindung gereinigt	Mends, & 948
Trk-(biphenyi)-amba, Trk-(4-phenyibensoi)- amba (Q <sub>1</sub> H <sub>2</sub> ', Q <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As	188*	Am Monobrombiphenyl, Americakionid a Natrium in Asthur	Lesserman, Diss. Restock 1911, 8, 21

# b) Tertiare Arsine mit substituierien Kohlenwasserstoff-

### a) Mit Nitro- und Aminogruppen.

Trinitro-triphenylarsin, (NO<sub>2</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>As. Durch Nitrieren von Triphenylarsin mit Salpetarschwefelsture gelangt man sum Trinitro-triphenylarsinoxyd (s. d.), das durch Sauerstoffentziehung in Trinitro-triphenylarsin übergeht. Zu diesem Ende suspendiert man das Andronyd in Alkohol und kocht mit überschüsziger phosphoriger Sture, bis alles in Lösung gegangen ist. Durch Eingleßen in Wasser füllt Trinitro-triphenylarsin als gelbes, kristellinisches Pulver aus, das aus Alkohol umkristellisiert wird. He schmilst bei 250°; mit Brom in Chloroffern verbindet es sich su einem Dibromid [Michaelis, A. 321, 180].

Tricklor-trinitro-triphenylarsin, (NO. C.H.O).As.

Durch Behandeln von Trinitro-triphanylanda mit Chlor entstatt Trichlor-trinitro-triphenylansindichlorid, am diesem mit Kalilange des entsprechende Oxyd. Kocht man des Oxyd in Alkoholeuspension mit phosphorigue fitnes, so wird ihm Beneratoff entsogen und man erhält eine Lösung, die beim Eingisten in Wasser Trichlor-trinitro-triphenylansin als welfen Pulver absolutiot. Die Substans sehmiket nach dem Usakristallisieren am Alkohol bei 2636 und ist in Alkohol, Chlorofurm und Bissenig siemlich leicht löslich; mit Brem verschigt die nich som Dibromid [M., A. 281, 212].

Trinitro-tri-p-telylarsin (RO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OH<sub>6</sub>)<sub>2</sub>As. Man redusiert das entsyntahende Arsinoxyd (s. d.) durch Kochen mit phosphoriger filture in alkoholischer Lünng. Auf Wasserman's scheidet sich des Ausin als harvige Masse ab und wird durch Umkristallideren am Alkohol gereinigt. He bildet dann weise Radeln vorn Sm. 201°; in helsem Alkohol sowie in Ohloroform ist es leicht löslich [M., A. 201, 215].

Dinitro-amino-triphenylarein, (HO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(RH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)As. Beim Einleiten von flehverkiwsenerioff in eine Minniglösung von Trinitro-triphenylareinoxyd (s. d.) kristallisieri ein granweifer Körper von dieser Sessammenestrang am. Er schmikt bei 205° und neigt keine besiechen Migenecheften (M., A. 221, 185).

Triamino-triphenylarsin, (BH<sub>2</sub>, Q,H<sub>2</sub>), As. Trinitro-triphenylarsinosyd wird in Riessighung mit Ehm und Salusiure redusiert; die Reduktion ist beendigt, wern eine Probe der Fitzeighnit sich klar mit Wasser mischt. Man gießt jetzt in stark übermitneige währige Reironlange ein, wodurch Triamino-triphenylarsin, noch etwas simbaltig, gufüllt wird. Ser Reinigung litet men die Base in verditzuter Salusium, befreit die Lüsung durch Schwelelwessenzieft volleifindig vom Ehm und fällt abermals mit Reironlange. Die Subsines schuldet sich als wißer, an der Luft sehr verfandslicher Riedenschlag ab; durch Aufsehmen in Allenhol und Fällen der leienstrierten halfen Lösung mit Wasser erhält men eine farblose, kristellinische Master, die bei etwa 176° sehmilat [Philips, B. 19, 1064]. Michaelis [A. 201, 163] hat die Base in tewas anderer Webe isoliert, indere er nach vollnogimer Reduktion mit Schweislaussenstoff des Eins vollständig ausfüllte und dereuf mit Reironlange des Triamino-triphenylarsin abseldel; mach den Angaben dieses Forschung fürbt sieh die Verthindung menten

gran und ist zieht szalyasztein zu arhalten. Besser charakteristest sind das Sulfat

sowie die Asstyl- und Bennoylverbindung.

Salasaures Trimmino-triphenylarsin, (MH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>As, SHO3, durch Litera der Base in verdümter Salasture und Verdunsten der Literag erhalten, hildet eine sakuneh reigefürbin, kristallindsche Messe, die in Wasser sowie in Alkohol leisht löulich ist. Die währige Lösung gibt mit Platinchlorid einem gelben Mederschlag des Ohloroplatinats, S(MH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>As, SH<sub>4</sub>PtO<sub>4</sub>.

Sulfab, 2(HH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)As, 2H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. Man like die Base in möglichet wunig Schwefelsture, kreits mit Tierkuhle und filtriert; beim Staten scheidet eich des Infibeständige Sulfat kristelligisch ans. He ist in Wasser sehr sehwer, in verdämster

Belmiture sehr leight Malich,

4,4',4"-Triamino-triphenylarsin, (H.N.O.H.),As.

Diese Substans wurde durch kurses Erhitzen von 4-Aminophenylaminoxyd (s. d.) mit Wasser und 2 Mol Salasture (D. 1,12) erhalten. Der Vorgung 185t sich durch die Gleichung darstellen:

 $8 \text{ NH}_{\bullet}$ ,  $C_{\bullet}H_{\bullet}A_{\bullet}O \Rightarrow [\text{NH}_{\bullet}, C_{\bullet}H_{\bullet}]_{\bullet}A_{\bullet} + A_{\bullet}O_{\bullet}$ 

dürfte aber in Wirklichkeit komplisierter verlaufen, da bei der Reaktion auch Anilin gebildet wird und die Ansbeute erheblich hinter der theoretischen surückbleibt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes trägt man in überschüssige, eiskalte Natronlauge ein. Das in schnesweißen Flocken ausgeschiedene Arein wird aus Alkohol unter Wassersusste umkristallisiert und bildet dann gilinsende, viereeleige Plätischen, die bei 178—174° nach vorhaugem Erweichen schmelsen. Sehr leicht löslich in Aceton, Pyridin, leicht in Hasigester und Bissenig, ein wenig schwarer in Methyl- und Asthylalkohol, noch schwerer in Bensol, Übloroform, gar nicht in Ligroin. Mit Mineralekuren entstehen wasseriösliche, kristallisierende Salze; aus der Lösung demelben füllt Natronlauge die freie Base, die in diesem Zustande durch Aether leicht extrahiert wird [Hhrlich, Bertheim, B. 43, 998].

Triamino-tri-p-tolylarsin, (NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As. Trinitro-tritolylarsinoxyd wird in Bisessig mit Zinn und Salasture reduniert. Die mit Natronlange abgeschiedene Base wird in verdünnter Salasture gelöst und nochmals mit Natronlange gefällt. Zur völligen Reinigung wird aus Alkohol umkristellisiert; man erhält schöne, weiße, inftbeständige Prismen vom Sm. 198°. Ziemlich schwer litelich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, in Asther sowie in Wasser kaum löslich, leicht löslich in verdünnten Skuren. Fügt man zur Lösung in verdünnter Salasture reichlich konsantzierte Saure zu, so salaidet sich das Ohlorhydrat, (NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As, 8 H(H, in feinen weißen Nächelehan ab. Schwefelsture fällt aus der Lösung dieses salasturen Salasse das in Wasser fast unföeliche, kristallinische Sulfat.

9(NH, .O.H, .OH, ).As, 8H,8O,

[Michaelis, A. 891, 918].

Trincetamine-triphenylarsin, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.MH.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As. Man behandelt das robe Trieminetriphenylarsin (mit unbekannter Stellung der Aminogruppen) in der Wärme mit Besignäurstahydrid. Das Acetylprodukt kann sus Alkohol unskristellisiert werden und bildet feine, weiße Nadeln vom Sm. 283° [M., A. 281, 184; Philips, B. 19, 1085, glbt 230° als augefähren Schmelspunkt an].

Tribensoylamino-triphenylamin, (C<sub>t</sub>H<sub>2</sub>, OO.MH.C<sub>t</sub>H<sub>2</sub>).As. Eins heiße Lüsung von Triamino-triphenylamin in Bennoylahlarid emierrt beim Inkalian zu einer hristellinischen Messe, die beim Anakoshen mit Alkohol und Asther die reine Bennoylverbindung hinteriköt. Eristellinisches Pulver vom fim. 271°, in Lüsungsmitteln

fred muldelich Dil., A. 881, 1841.

4.4',4" Trinoctamino-triphonylarein, (C.H.O. HH. C.H.). As + H.O.

Man erhitet 4.4'.A" Triamine iriphenylamin mit Beigeturenahydrid wildrend einer Minute som fileden, fögt hierauf Methylelkohol hisau, kocht soch fönf Minuten und fällt das Produkt nach dem Erkalten durch allmählichen Wassersnache. Ans Mathylalkohol unter Wassersunts umkristallisteri, bildet die Verbindung kleine, walle, ans Ridelthen bestehende Witneben, die ein Mol Wasser mibalise. He erweichen von es. 170° an, schmeben ismarbalb der affeheten Grade stemlich vollstilladig, um dans beim welteren Britisen wieder fest au werden und nun bei 200 his 282° m schmeless. Bul 110° vertieres ele for Kristallwasser. Die wasserfreie Sehetara kura sush direkt erhalten werden, wenn man Triamino-triphenylassia wie eben mit Hesigetureenkydrid behandelt, nach 24 Stunden des eusgeschiedens Produkt abangs, wit Henrig, darant wit trockenen Asther which and schlieflich are abnolutem Allmhel umkristellisieri. Ils resultieren derbe warsige Gebilde, die aus durabelehtigen Primmen besiehen und bei 943° nach verherigem Revelahen schwahen. - Lielich in Methylalkohol, Allrebol und Messelg, zieht in Asther, Bennel, Wasser, wifeless Mineralelium. Jod oxydiert in wifelg-melgenner Lösung bei Gegenwart von ciwas Makrimaasini glaif sum erisprechanden Arsinoxyd [Bhrlish, Bertheim, B. 48, 984].

Trinestamino-tri-p-tolylarsin (C<sub>i</sub>H<sub>2</sub>O.RH.C<sub>i</sub>H<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>), As. Man like das Triamino-triinlylamin (Sm. 198°) in Mulgalarsenhydrid, venetat nach dem Mchalten mit Wasser und kristallisiert die abgeschiedene Asstylverhindung zus Alkohol um.

8m, 226° [Michaelis, A. Mi, 214].

Hexamethyl-4,4'4"-triamine-triphenylarsin, [[OH.]\_M, O.H.]\_As

Mans gibt Dimethylardiin und Arsenicishlorid susassmen?) und überläßt die Masse bis som Brinden sich selbst. Hierauf löst man durch Engures Verrühren mit Wesser, führlert und scheidet durch Essain von überschlindiger, starker Raisvellauge das tertiltre Arsin als weife, kielge Masse ab. Hach dem Answessban und Trocknen löst man es in Chloroform; Alkohol füllt es aus dieser Lösung in weifen Kristilleben aus. Durch Undrickellisieren sos Alkohol erhält man lange, weife Hadeln, die bei 140° schmelsen. In Bluren ist die Subrisen leicht Railen und wird daruns durch Alkali unverladert wieder gefüllt [M., Rabinerson, A. 270, 145].

Die erwähnte Damiellung des Hennesthyl-triamino-triphenylamine einstakteriisiert sich als eine direkte Synthese, die derjenigen der primiten Dielkylamino-

psylozotnowyde (s. d.) sze die Seite sze siellen ist,

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) In der A. 376, 145 gegebenen Vonschrift werden 15 g Dimethylandin und 25 g Aramickhlorid engewandt. In Hegs hier offenber ein Druckfehler vor und en miß staht 15 g vielmehr 45 oder 50 g Dimethylandin helben. Denn die Mengen 15 g Dimethylandin, 25 g Aramickhlorid, die ungeführ dem Molekularverhältnis 1:1 enisprechen, führen nach A. 376, 140 mm primären Verhindung, dem Dimethylandino-phenylarsinonyd, (CH<sub>2</sub>), N. C. H. (AsO, i. d.).

Tribensylamino-tri-p-tolylarsin, (C,H<sub>s</sub>.CH<sub>s</sub>.RH.C<sub>s</sub>H<sub>s</sub>.CH<sub>s</sub>), As, Desembsture Sale disser Verbindung scheint beim Reidinen von 1 Mol Trisquino-tritolylandn (Sun, 1987) mit 3 Mol Bensylchlerid an entstehen. Das Produkt wird durch Aufligen im Chloroform und Ausfällen mit Asther gereinigt [M., A. SII, 215].

#### B) Tertibre Arsine mit Alkyloxygruppen.

Hintsprechend dem indifferenten, kohlenwasserstoffthulichen Charakter der Phenolither lassen sich tartikre Amine mit Alkyloxygruppen in samaloger Weise wie die tertikren aromatischen Arsine mit Kohlen-wasserstoffresten (s. d.) darstellen, nämlich durch Hinwirkung von Natzium ausf ein Gemisch von gebromism Phenolither und Arsentzichlerid in Acther:

8RO. C.H.Br + AsCl. + 6Na = (RO. C.H.).As + 8NaCl + 8NaBr. 4,4',4"-Trimethoxy-triphenylarsin, Trianisylarsin, (OH.O. C.H.).As.

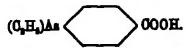
Man varwendet einen Ueberschuß von Arsentzichlorid und regt die Reaktion durch Zusets von eiwes Mesigester an. Nach beendeter Ummeterner filtriert men und wischt einmal mit trockenem Aether nach. Das Filirai enthält nur wenig Resktionsprodukt, das durch Abdestil-Lieren des Acthers und Bingures Stehenlassen des Bückstands neben viel dickfilmigem Hers in harten Krusten erhalten wird. Die Hauptmenge des Trienisylarsine befindet sich in den nach beendeter Reaktion ungreldeten Antellen. Man trennt diese nach dem Verduneten des Asthers durch Zerreiben auf einem Siebe von unangegriffungen Nateinen und trägt class Polyer in Wasser ein. Dabei scheides sich ein Gemisch von Arsen und Trianisylarein ab, dem man das letziere nach dem Ausweschen und Trocknen durch Extrahieren mit Bensol enisieht. Aus der Bensollbeung her istallisiert das Arein beim Verdempfen in schönen, herten Kristallen saus; durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol. wird as villig well und rein erhalten. He ist in Alkohol und Asther mohwer, in Bensol leicht löelich und schmilet bei 156 . [Michaelis. Weits, B. 20, 49].

4,4,4. Tribihoxy-triphonylarsin, Triphonetylarsin, (O,E, O.C,E, Lás.

Darstellung saulog der Trimethersyserbindung am p-Breunbenetal, Americhlorid und Rairium in Asther. Hach beendigter Benktion befindet sich aber in die Geschen Falle der Reaktionsprodukt im wenntilehen in der Liberiechen Fiberigkeit, wass der er durch Abdastillieren des Lösungsmittels und Anfaakmen mit absolutem. Alkohol gewunnen wird. Sim. 88—89? [M., Welbs., B. 20, 52]. Hilbertung gibt als Eighmalspunkt 98° an (Dim., Restock 1895].

Borokolm, Handburk der ergenfichen Anterpreiefragen.

7) Tertiare Arsine mit Carboxylgruppen.
4-Carboxyphenyl-diathylarsin, Diathylarsinbensoesaure



Durch Oyzdation des p-Tolyl-dikthylarsins mit Kaliumpermangenat gelangt man sum Carboxyphenyl-dikthylarsinoxyd, das in Form seines salssauren Salses haw. Oxychlorides

isoliert wird. Durch Reduktion mit Zinn und Selzsture entsteht damus die Dikthylazinbenzoesture. Aus verdünntem Alkohol umkristellisiert, bildet sie feine, weiße Nadeln vom Sm. 58°. Leicht löstich in Acther, Alkohol, Chloroform, nicht löstich in Wasser, Petroläther. Die Verbindung "vereinigt in sich die Bigenschaften alner Sture und eines Arnine, indem sie als enstere Selze bildet, als letzteres sich mit den Halogenen, mit Schwefel, Jodmethyl vereinigt" [Michaelis].

Die Queeksilberehloridverbindung der Dikkylarsinbensomlare, (OOOH. O.H.)(O.H.).As, HgOL.

füllt beim Vermiechen der Komponenten in allenholischer Lösung in welfen, mide-

elimenden Eristallbilitiohen vom fim. 171-179° s.ac.

Von den Bulnen der Dittitylareinbenrousture sind die Alkuliuniuse in Wesser Beich. Des Ammoniumunts wird durch Lösen der Säure in Ammoniuk und Madampfen erhalten; es bildet eine welfte, kristellinische Masse. Seine währige Löseng gibt mit Berimehlerid bzw. Bietsestat welfte Maderschlige des noutralen, wessermifelischen Barium-, bzw. Bleisenluss [[O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>As. O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OO. O]<sub>2</sub>Bu(Pb) [Michaelis, A. 200, 200—210].

4,4',4"-Tricarboxy-triphenylarsin, Tribensarsenige Saure, Arsentribensossaure, (OO,H,O,H,),As.

Durch Oxydation von Tri-p-tolylarsin mit alkalischer Kaliumpermanganzilösung gelangt man zum Tricarboxy-triphenylarsin-hydroxyd, (COOH. C.H.). As(OH)., das durch Reduktion mit Jodwamarstoffsture und Phosphor in Arsentribenzossiure übergeführt wird. Kristallisiert zum Asther in kleinen, feinen, farblosen Madeln, die erst bei hoher Temperatur schmalzen und sich dabei unter Bräumung zersetzen.

Dan Matrium salu der Amenielbenvonkure, As(O,H,0O.-OKa), + 2H,O, krisislisisch aus Wasser in feinen kutsen Hadalu. Das Hilbersalu, As(O,H,0OOAg), fallt auf Zestin von Hilberskipp zu einer mit Ammoniak mentralisischen löhung der Häure als veinmisteur, schwich gelblisische Riedenschlag aus, der zu einer brännlichen, spröden Manse eintroknat [La.Opste, A. 208, 80—20].

## 2. Terrifice Arsindihalogenide, -perhalogenide und -oxyhalogenide.

- a) Mit Kohlenwasserstoffresten.
- a) Mit fetten und erometischen Bedikalen.

Diese Körper entstahen durch Versinigung von tertiferen, fetteromatischen Areinen mit Helogenen. Men bringt die Komponenten entweder direkt susemmen oder arbeitet in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Petroläther. Die gebildeten Dibelogenide und feste, kristellisierte Körper. Sie sind dedurch ausgezeichnet, daß sie beim Erhitsun auf böhere Temperatur serfellen unter Bildung von 1 Mol. Helogenalkyl und 1 Mol nekunderem Helogenarsin:

Arakanig - Arakanig + Rhig; Arakanig - Arakanig + Rhig.

[Ar = aromatisches, R = allphatisches Radikal, Hig = Halogen].

Diese Reaktion ist, wie früher erwähnt, sur Darstellung sekundürer, felieromatischer Halogenarsine benuizt worden.

Tertifire, fettarematische Arsindikalegenide und -perkalegenide. Tabello 16.

Tabelle 15,				
Name and Formel	Sm.	Mingrein	Literalurangabea	
Passyl-dimethyl-anda- dilironid O.H. (OH.), Andr.	196°. unior Zara.	Am thereshtesigen Phenyl-dineshyl-amin und Brom, in Petrolither	Winmill, Son 161, 798	
Placeyl-dimethyl-architem- typenid C <sub>a</sub> H <sub>a</sub> (OH <sub>a</sub> ) <sub>a</sub> AnHr <sub>d</sub>	61*	Aus den Komponenten in Petrolitiker	Ebenda,	
Phonyl-diffshyl-nuda- dichlorid C <sub>a</sub> H <sub>g</sub> C <sub>a</sub> H <sub>g</sub> LaAcCl <sub>a</sub>	-	Am Phenyl-dikklyl-szeka und Chlor, welske leb- hadi absorbiert wird	La Coste, Mickae lia, A. 201, 212	
Phonyl-dishlyl-main- dibrousid C <sub>a</sub> H <sub>a</sub> (C <sub>a</sub> H <sub>a</sub> )AnBr <sub>a</sub>	85° water Sec.	Aus Phonyl-dillityl-train and Brom in Petrolither	Winnill, Son 101, 790	
Phonyl-dikhyl-artin-dijodid C,E,(C,E,),AsJ,	Sers. bet 105°	Am Phanyl-dialityl-amin and Jed in Poissalither	Housda, S. 791	
Diphenyl-Hibyl-mala- diphlorid (C,H_),(C,H_)AsCII,	187*	Ans Diphenylithylauda god-troekunden Onler	In Costo, Michae lia, A. 201, 295	
p-Tolyi-phonyi-tihyi-emin- dishlarid (OH, O,H,)(O,H,)K,H,)i+Ol,	148*	Am p-Tulyl-phonyl-lithyl- noin and Chlor	Michaelie, A. Mil, 188	

#### β) Mit eromatischen Radikalen,

Die tertikren aromatischen Arvine vereinigen sich meist leicht mit den Halogenen zu Dihalogeniden; man läßt entweder die Komponanten ohne weiteres aufeinander einwirken oder arbeitet, was gewöhnlich vorsusiehen, in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff. Statt der Dihalogenide entstehen dabei gelegentlich Perhalogenide, R.AaHlg.

Die tertikren Areindihalogenide sind feste, kristallisierte Kürper. Durch Binwirkung von Wasser werden sie in die Oxyhalogenide

übergeführt. Dieser Usbergang vollsieht sich biswellen anßerordentlich leicht, indem manche Dihalogenide schon beim Idegen an der Luft durch Feuchtigkritsenfnahme in die Oxyhalogenide übergehen. Ashnlich kann Berührung mit nicht völlig wasserfreien Lösungsmitteln wirken; man erhält deher gelagentlich statt der Dihalogenide ohne weiteres die Oxyhalogenide, wenn bei der Hinwirkung des Halogens auf das tertiäre Arsin Wasser nicht absolut ausgeschlossen ist. Mit Alkalien geben sowohl die Diale auch die Oxyhalogenide halogenfreie Verbindungen; und swar entstehen dabei entweder tertiäre Arsinoxyde, R.AsO, oder, in der Mehrsahl der Fälle, Arsinhydroxyde, R.As(OH), die sich erst bei höherer Temperatur unter Wasserverlust in die Oxyde verwandeln.

Triphenylanda, wobel emi Schmelsen, dann Wiedermieren der Masse einicht [La Coute, Michaelis, A. 201, 948]. Besser Michaelis dan Michaelis, A. 201, 948]. Besser Michaelis dan Arsin in irochneten Teirashlorindikentoff und leitet Chler ein; das Dichlorid fällt dahed als weißen, kristellindechen Pulver aus, das abflitziert und mit absoluten Aether gewaschen wird. In sintert von 188° an und ist bei 904—905° völlig gesehmelsen. In ist sehr verträmlich und geht sehen durch für Fenchtigkeit der Luft in das beständigten Oxyshlorid über [M. A. 201, 169]. Beim Kochen mit gelbem Stirwefelammentem entsicht Triphenylarsinsulfid, (Q.H.), Astl. Britist man Triphenylarsindichlorid auf 845°, so findet noch keine Spaliung state; bei 280° surfällt en jedoch in Diphenylehlorarsin und Chlorbengel:

$$(U_{n}H_{n})_{n}\Delta_{n}(H_{n})\rightarrow (U_{n}H_{n})_{n}\Delta_{n}(H_{n}+U_{n}H_{n}(H_{n}))$$

[La Conte, M., A. 101, 343-945].

Triphenyl-arein-oxychlorid, (Q,H<sub>s</sub>),As(Cl)OH. Maintain solurisists as dem. Dishlorid, a. B. were men desselbe in Wesser litt und die Löuung verdunstet. Am besten erhält men es, indem man in eine Anflösung von Triphenylarein in kluf-lichen Chloroform Chloroform Chloroform Chloroform Chloroform Chloroform Asther his-sur Tribung versiteit; beim Sistem stadies verdungt und mit wanerfreien Asther his-sur Tribung versiteit; beim Sistem schaldet sich dann des Onychlorid in schänen, gängläubesiden Eristellen aus, die bei 171° schmehren und in kaltern Wesser und Allenhol Isleht Malish sind. Mine Platinchleriddeppelverbindung, [(Q,H<sub>s</sub>),As(Cl)OH],P(O<sub>s</sub>, wird son dem Kom-

ponenten in alkahelisch-salmaurer Löurng erhalten; gelbe Nadala vom Sm. 180—182°. Versetet man die Löurng des Oxychloride mit Kalimmehremat, so fällt ein Oxychromat von der Kammungsseinung (O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)\_As(O.OrO<sub>2</sub>H)OH als gelbroier Riaderschlag aus [M., A. 251, 169] 165].

Triphenyl-arsindibromid, (C<sub>e</sub>H<sub>e</sub>), AsBr<sub>p</sub>. Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylausin in Trimehlerichlensioff. Men überwhichist die entitriste Lösung mit absolutem Asther, weranf sich beim Stehen des Dibrumid in weißen Kristellen absoluten. Me beginnt bei 165° au sinterh und ist bei 215° geschmehnen; wie das Chlorid ist en kriste werkaderlich [M., A. 201, 165].

Triphenyl-arsintetrajodid, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>),AsJ<sub>4</sub>. Am Triphenylamin und Jod in wasserfreiem Literagunitiel entsicht statt des Dijodide stats des Perjodid obiger Zemmenestung. Man arbeitet in Tetrachkrimhlenstoff und überschichtet, zweeks Abscheidung des Produkts, mit trockmen Asther. In resultieren große, stahlbians Radeln vom Sm. 149—144 [M., A. SEI, 164].

Triphenyl-arsindibromid-dijodid, (U,H,), AaBr, J., Durch Sommenbringen antisprachender Mangen der Komponenten in Chloroform und Essais von Aather. Gelbrote Madain vom Sm. 190—191 \* [los. cit.].

## Hamologo, tertilire, arematische Arsindikalegenide, -perkalegenide und -exphalegenide mit Kohlenwasserstelfresten.

m.	h	-1	1-	17.	
.1.8	b			11.	

TEDO118 17.				
Name und Formal	Bm.	Bildugavia	Literatur- angaben	
Phonyldi-p-tolyl-maindichlorid (C <sub>1</sub> H <sub>2</sub> )(C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> As(H <sub>2</sub>	von 186° m, bei 194°	Aus Phenyldi-p-inlyl-szain und Ohler in Ohlersform	Michaelia, A. SKI, 198	
Verbindung mis PiCl.	901°			
Phonyldi-p-tolyl-andn-oxychlorid (C,H <sub>e</sub> ) <sub>e</sub> (C,H <sub>e</sub> )AsCl(CH)	149—148*	Aus dem Dichlorid deruh Frenchtigledinanfrahme un der Lufs	B. 194	
Phenyldi-p-tolyl-azsin-oxylmusid (C,H_)_(C,H_)Ashr(OH)	_	Man addiert firm an Phanyl-di-p-tolylamin and mint dan Produkt dat Laft- frachtigheit ans	Ebenda	
Tri-p-tolylanda-dishlorid (O,H <sub>1</sub> ),AsOl <sub>2</sub>	225 - 100	Aus Triiniylanda und Chlor direkt oder in Chlorofura, besset Tetrashlankohlan- stoff	La Coste, A. 908, 97 Michaelia, A. 221, 909	
Tri-p-tolylarmin-myshlorid (C,H <sub>e</sub> ),AsOl(OH)	1.53*	Scheides eink zur der heiß berutinten, wäßeigen Lötung der Dieklorick beim Er- kalten nas	M., A. 2011, 202	
Tri-p-tolyismin-dilarestid (U.H.),AsHe,	944	Ass Tritolyissein v. Brom in Teleschlorich lanetoff v. Zanata von abs. Asther	Bende, 8. 906	

	_		
'Name and Formal	ßm.	Bildungsweise	Literatur- angaban
Tri-p-tolylands-dijodid (C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ), AaJ,	172*	Beim Vermischen sehr ver- dümige Läungen der Komponenien in Tekra- ehlerkohlenstoff und Zumin von Auther	Rhenda
Tri-p-talylamin-tetrajodid (U,H <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> AaJ <sub>4</sub>	1.68*	Durch Minwirkung von makr als S Atomen Jod auf Tritolylandn	<b>H</b> bends
Tri-m-tolylamin-czychlorid (O.H.)_AsCI(OH)	205°	Analog der para-Ver- bindung	Ebenda, B. \$17
Tri-m-tolylamin-oxylamid (O,H <sub>p</sub> ),AsBr(OH)	190*	Beim Verdunsten einer Literag von 1 Mol Amin und 1 Mol Brom in Chloroform	Nbenda, 8. 918
Tribe mylarala-oxyahlorid (C,H, OH,),AsOl(OH)	169-168	Aus Tribensylandsoxyd und verdinniar Salmiure	Michaelis, Paetow, A. 200, 71
Tribennylanda-caybrendd (C.H. CH.).AsHr(OH)	198-199	Ans Tribersylardsoxyd and Browwasenjoffsings	Hbends, 8. 79
Tribensylareis-dijodid (C <sub>e</sub> H <sub>g</sub> , CH <sub>g</sub> ), And	96*	Durck Zasais von Jod- wassessieffikure zu einer Läung von Tribensyl- arsinonyd in Alkohol	Blends
Tribensylarsh-oxyjodid (C <sub>e</sub> H <sub>e</sub> OH <sub>e</sub> ) <sub>e</sub> AaR(OH)	78*	Beim Umkristellisieren des Dijodide uns Allmhal. Am Tribensylanda und Jod in gewühnlisiere Asther	Mbenda
Phonyidi-(8,4-dimethy)phonyi-) susta-dichlorid (O,H_)(O,H_),AsOl,	176*	. :_	Michaelis, A. 851, 984
Phonyidi-(8,4-dimethylphonyl)- strin-caysisland C,H,(C,H,),AsO(OH)	186*	-	Monda
Plemyidi-(2,4-dimethyiphenyi)- amin-takrajodid Q.H.,(O,H.),AaJ.	197*	-	Hoende, B. 225
Tri(2,5-dimethylphonyl)-cosis- dichlorid [(CH_),O,H_],AsOl,	-		Bbende, 5, 300
Phonyidi-(1),4,5-trimethylphonyi)- erzindishlorid (C,H <sub>e</sub> )(C,H <sub>12</sub> ),4,4CH <sub>e</sub>	91,7°	Die Lösung des Tripseude- cusyl-arche in Teirachler- kohlenstoff wird mit Chlor- gesttigt und mit Asther- verseint	Ebenda, S. 200

	_		
Hame und Formel	ßm.	Bildungsweise	Litteratur- angaban
Phonyldi-(2,4,5-terimethylphonyl)- arein-cnychlorid C <sub>p</sub> H <sub>e</sub> (C <sub>p</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>p</sub> AsCl(OH)	178—175	Die Lösung des Tripsendo- eunyl-arche in gewöhn- liehem Chloroform wird mit Chlor behandelt	Michaelis, A. 181, 230
Phenyldi-(R.4,6-trimsthylphenyl)- archoxybromid $G_0H_0(G_0H_{11})_0AaBr(OH)$	177*	_	Roads
Phanyldi-(2,4,5-trimethylphanyl)- arsindijodid C,H,(C,H,,),AsJ	168,5°	Am den Komponenten in Tetrachlorkohlemioff	Florada
Phmyldi-(R.4,E-trimethylphmyl)- arminonyjodid (U,H <sub>4</sub> )(O,H <sub>41</sub> ),AaJ(OH)	1530	Durch Verseisen der heißen alkoholischen Lüsung des Dijodide mit Wasser bis sur eintretenden Trübung	Ebends, 8. 221
Tri-(2,4,5-trimethylphenyl)-arms- dibrossid [(OH <sub>a</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H <sub>a</sub> ] <sub>4</sub> AaBr <sub>a</sub>	294-925	Aus Tripsendommylamia und Brom in Bessel- Petrolither	Ebenda, 8, 228
Tri-(2,4,5-trimethylphonyl)-amin- exybroundd (C,H <sub>1,1</sub> ,AsBr(OH)	106°	Dereh Wamermants zur alkoholisahen Litung des Dibromids	Ebenda
Tri-(%,4,6-te imethylphonyl)-arein- oxyshlorid (C,H <sub>L1)</sub> ,4sOt(OH)	100*	Man verdumist eine mis Chler gestätigte Läung von Tri-nomitylande	Ebenda, S. 836
Tri-(8,4,6 telmothylphonyl)-arsin- dibrossid (O <sub>p</sub> H <sub>11</sub> ), AaBr <sub>2</sub>	987*	Man fügt Bron an einer Lösung von Tri-masiyi- arsin und verdansteb	Francis, S. 200
Tri-(4-Ethytpheny)-emindicklorid (U <sub>2</sub> H <sub>g</sub> , O <sub>2</sub> H <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> AsCH <sub>g</sub>	946*	1	Bhanda, B. 987
Tri-(4-likyiphenyi)-ezeladibromid	272.	-	Nomale.
Tri-(4-isopropylphenyl)-exsis- dishlorid (O,H,, O,H,),As(I,)	2764	Ans Tri-p-cumylazata und Ohlor in Ohlorofura	Bonds, 8, 200
Tri-(4-leopropylphenyl)-arela- dibrosuli (O,H,, O,H,),AsBr,	1480	Interrephend dom Disklorid	Phonés.
Tri-(tert-butylph sayl)-arain- dichlorid [(CH <sub>a</sub> ) <sub>0</sub> , 0, H <sub>a</sub> ] <sub>p</sub> & Cl <sub>a</sub>	Sthr hoch	Man leitet Chlor in eine Chloroftrinifering von Tri-(mribeigiphenyl)ausia	Beads, '8. 943

<sup>7)</sup> Verbindet sich in allebelischer Litzung mit Pathachlorid su [[C.H., C.H.], A.O., L.PiO.

Rame and Formel	Sim.	Hildungs welco	Literatur- angaban
Tri-(hart-bulyiphenyi)-arab-ony- eklorid [(OH <sub>e</sub> ) <sub>e</sub> OO <sub>e</sub> H <sub>e</sub> ] <sub>e</sub> AsOk(OH)	-	Man leitet Chlor in eins Löung des Areins in alkoholh plüigem Chloroform	Michaelia A. 181, 90
Tri-(1-maphiyi)-arcinisirabrossid (C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsBr <sub>4</sub> ")	190*	Aus Tri-e-naphiyismin mit übersehüssigen Brom	Ebgade, B. 944
Tri-(1-maphiy))-arrivisionachlorid (C <sub>10</sub> H <sub>1</sub> ) <sub>0</sub> AsCl <sub>4</sub>	144*	_	Beeds
Tri-(1-maphiyi)-maincay breasid (O <sub>10</sub> H <sub>2)0</sub> AsHr(OH)	188*	Ane Trinsphtylamin in Bemol and Brom bel Gegenwari von währigem Allmhol	Phendn
Tri-(hiphenyi)-neda-dishlerid (QH <sub>2</sub> . QH <sub>3</sub> ),AsOl <sub>2</sub>	362*	Aus den Komponenten in Tetrachlorkojn leustoff	Lester- mann, Diss., Rostock 1911, 8, 89
Tri (hiphenyi) emia oxyohlorid (Q.H., Q.H.), AsOl(OH)	96*	Ans Tri-(sipherayl)-amis and Chlor in k-Ruffishan Chloroform	Beards., 8, 98
Tri-(hiphenyi) emin-dibromid	106*	Betspreehend dem Dieklorid	Mbenda, 8, 94
Tri-(hiphenyi) arabs caybrosnid	145° [absteré bel 90°]	Analog dem Ouyshlorid	Bends, 8, 25

## b) Tertibre Arsindihalogenide und -oxyhalogenide mit substituierten Kohlenwasserstoffresten.

## a) Mit Nitrogruppen.

Diese Körper entsiehen analog den nicht aubstätnierten Verbindungen durch Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Areine.

Trinitro-triphenylarsin-dibromid, (MO<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>1</sub>), AnBr., Falls als rotgaller Medersikleg ant, were men eine Löung von Trinitro-triphenylarsis in alkoholfreien Colombras mit einer absencialen Löung von Brom verseist. Die Verbindung saksallet bei 204° und ist leicht Beliek in Messeig [Michaelis, A. 861, 181].

Trishlor-trinitro-triphenylarsin-dishlorid, (HO<sub>2</sub>, QH<sub>2</sub>OI)<sub>2</sub>. As(I)<sub>3</sub>. Max lake in size Library von Triphen-iriphenylarsin in alkoholfreien Chloroform Chlor bis sur fittigung sin. But Engurem finden scheiden sich welle Kristalle von obigur Emmunessiumg ab, die bei 258° sehmelsen und sich in Messeig leicht lösen.

<sup>7)</sup> Das Dibromid 1686 sick wishs rets exhalter; describe gilt für das Tri-(9-asphipi)-mindibromid [los. cit. H. 247].

Ans Trishior-trinitro-triphenylarsin und Brom antatahi Trishior-trinitro-triphenylarsindibromid, (RO, O,H,O),AsBr, das bei 209° schmilst und nur in

Massadg löukleh int [M., A. 981, 181—189].

Trinitro-iri-p-tolylareindichlorid, (RO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), AsOl<sub>2</sub>. Leitet man in eine Library von Tri-p-tolylarein in Chloroform Chlor ein, so gestekt die Filtstigkeit su einem Brei des Dichloride, des aus Alkohol-Chloroform umkristellisiert wird. Sm. 170° [M., A. 201, 215].

#### β) Mit Carboxylgruppen.

Die hierher gehörigen Verhindungen sind durch Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Arsine oder der Halogen wasserstoffshuren auf die entsprechenden Arsinoxyde (s. d.) erhalten worden.

4-Carboxyphenyl-dilthylarein-oxychlorid

Man unterwirft p-Tolyl-dikthylarein der Oxydation mit Kaliumpermenganat. He enicieht sunichet das enisprechende Arsinoxyd, dann wird bei Bingerer Digestion die Methylgruppe in Carboxyl übergestührt. Im Filtres you Brannstein befindet sich also p-Carboxyphenyl-diffahylarainoxyd, (OOOH, C.H.)(C.H.) AsO, das sich durch Uebarelitigen mit Salsciture in des Oxychlorid von ohiger Zusammenschung verwandelt. Man dampfe sur Trockne, extrahlers mit absolutem Alkohol und vardampft wieder. He resultiert ein Syrup, der beim Erkelten kristellinisch erstarri. Zur Reinigung nimmt men in absolutem Alkohol auf und fällt mit trockenem Asther. Des Oxychlorid bildet kleine weiße Kristalle vom Sm. 162°, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Asther night lighten. The entwicht auch, wenn man in sine Chloroformineung von 4-Carboxyphenyl-dikthylarsin (a. d.) Chlor leitet, das Lösungemittel verdampft und den Rückeinnd aus Alkohol umkristallisiert; als Zwischenprodukt bei dieser Derstellung ist das Dichlorid anzunehmen, das schon durch die Luftfruchligkeit in das Oxychlorid übergeht.

Mit Quecksilberehlorid versinigt sich die Substans zu der in Wasser sehwer Belichen kristellinischen Doppelverhindung:

## $(000\mathrm{H},0_{\mathrm{s}}\mathrm{H}_{\mathrm{s}})(0_{\mathrm{s}}\mathrm{H}_{\mathrm{s}})_{\mathrm{s}}\mathrm{A}_{\mathrm{s}}\mathrm{Ol}(0\mathrm{H}),\ \mathrm{HgOl}_{\mathrm{s}})$

disselbe schmilm bei 182º [Michaelis, A. 230, 806-808; 810].

4-Carboxyphenyl-dikthylarsin-oxybremid,

(DOOH, C,H,)(C,H,),A+B+(OH).

Ans 4-Oarbonyphenyl-dillihylamin und Brom in Chloroform, Verjagen des Lösungsmittels und Umkristellisische des Rückstands uns Alkubol. Weiße Nadeln vom Sp. 144—145° [M., A. 230, 210].

4.Ourboxyphenyl-dikthylareizoxyjodid, (COOH.QH.)(QH.),AuJ(OH). Darmellang analog der des Oxybronids. Branes Bilitahen vom Str. 84.º [los. et ]. Die folgenden drei Verbindungen sind aus den entspreckenden Ausnoryden durch Einwickung von gasförmiger Salauture bei Gegenwart von Alkehol schellen worden; dabei wird gielehneitig das am Amen gehundene Samerstoffatom durch awei Atome Ohlor ensist und die Carboxylgruppen verestert.

Acthylesier des 4-Carbony-triphenylarsin-dicklorids, Diphenyl-

bennereinsbure-bibylester-shlorid,

Man leitzt in eine alkoholische Lösung des 4-Carbeny-triphenylandsonyde Salestunges bis um Skittigung ein. Beim Verdunsten der Lösung kristallisiert die Verbindung in sahösen weißen Kristallen, die bei 183° sahmelten [Michaelis, A. 201, 191].

Dikthylester des 4,4'-Diearboxy-triphenyl-arsinoxyds, Phenyl-dibensarsinskure-dikthylesterehlerid, Cl<sub>2</sub>As(Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. OOOC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Man suspendiert des fein serriebene Disarboxy-triphenylarsinoxyd in Alkohol und leitst graftendge Salmkure bis ser Skitigung ein, wobel alabaid Liteung erfolgt. Hun wird die Hasptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rest im Emisonior verdundet. Der Rückstand Hafert durch Umkristallieleren aus Alkohol feine, warnenförnig santsandergelagerts Hadeln, die die obige Ensummenseisung besitzen und hei 176° sehmelsen [M., A. 251, 198].

Acthylester des 4-Osphoxy-diphenyl-p-tolylarsin dichlorids, Phonyltolylbensarsinskure-esterehlorid.

$$(U_{\bullet}: A_{\bullet}: (U_{\bullet}H_{\bullet})(U_{\bullet}H_{\bullet}, OH_{\bullet})(U_{\bullet}H_{\bullet}, OO_{\bullet}U_{\bullet}H_{\bullet}).$$

Die Darstellung aus dem 4-Ourboxydiphenyl-p-tolyisminoxyd verkin?s völlig annleg derjenigen der verbesokriebenen Substans. Des Produkt ist sehr hygronkopisch, leicht lüslich in Alkohel und sehmilist bei 84° [M., A. 201, 200].

## 8, Tertiare Arsinhydroxde und -oxyde.

### s) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Libbt man auf die tertikren Arsinhalogenide oder -oxyhalogenide Alkalien einwirken, so wird das Halogen heransgenommen; es entstehen tertikre Arsinhydroxyde, R<sub>p</sub>As(OH)<sub>2</sub>, die über Schwefalskurs langsam, beim Erhitsen auf es. 100—120° rasch I Mol Wasser verlieren und in die tertikren Arsinoxyde, R<sub>p</sub>AsO, übergehen. Bisweilen führt die Bahandhung der Halogenverbindungen mit Alkalien auch unmittelbar su den Oxyden. Statt von den fertigen Halogenverbindungen auszugaben, kann man deren Isolierung auch emparen, indem man das entsprechende Arsin sunichet mit Halogen (meist Brom) und darauf mit Alkali behandelt.

Die so erhalienen Arsinhydroxyde baw. -oxyde besitzen schwach besische Rigunschaften. Namentlich mit Selpetarsture bilden sie gub charakterizierte Oxynitzate von der Zusemmenseisung

Man erhält dieselben, indem men das Hydroxyd (Oxyd) in verdünnter wäßriger Selpetsrature nötigenfalls unter Hrwärmen löst; beim Stehen oder Einengen scheiden sie sich dann in fester Form ab. — Manche Arzinoxyde gahen durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sulfide (s. d.) über; naszierender Wasserstoff reduziert die Oxyde zu den Arzinen.

Triphenylarsin-hydroxyd, (O.H.), As. (OH),.

Man kocht Triphenylarsin-dichlorid längere Zeit mit Wasser oder besser mit verdünntem Ammoniak; beim Eindampfen kristallisiere das Hydroxyd [La Coste, Michaelis, A. 201, 248]. Oder men setzt zur wäßrigen Lösung des Dichlorides oder Oxychlorides Ammoniak, filiziert den Niederschlag nach einiger Zeit ab und kristallisiert aus Wasser um (Michaelis, A. 231, 164]. Nach Philips [B. 19, 1082] kann man auf die verherige Isolierung der Halogenverbindungen versichten, indem man Triphenylarsin in Biesseig mit Brom versetzt und darauf mit tiberschüssiger Natronlauge behandelt. Triphenylarsinhydroxyd bildet weiße Nadeln vom Sm. 115—116°; es ist mäßig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, schwarlöslich in Aether. In Alkohollösung gibt es mit Schwafelwassersioff glatz Triphenylarsinsulfid (s. d.); nassierender Wasserstoff reduziert das Hydroxyd sum Triphenylarsin.

Dampft man eine Lösung von Triphenylarsinhydroxyd (oder -oxyd) in konzentrierter Selpetersture auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt das Nitrat, (C.H., As(NO.). Strahlig angeordnete Kristalle vom Sm. 99—100°, durch Teuchtigkeit leicht veränderlich [M., A. 891, 165]. Das Oxynitrat, (C.H., As(OH)(O.NO.), wird erhalten, wenn man zu einer Lösung des Hydroxyds in Wasser Selpstersäure setzt; beim Stahan oder Eindampfen scheidet sich die Verbindung dann in Nadeln vom Sm. 160—161° aus [Philips, B. 10, 1088; M., A. 891, 165].

Triphenylarsinoxyd, (O.H.), AsO.

Entsteht aus dem Hydroxyd durch Wasserverlust beim Stahen über Schwefelsture oder schneller beim Erhimen auf 105—110°. Das Oxyd schmilst bei 189° [La Coste, M., A. 201, 244; M., A. 221, 164—165].

Diphenyl-p-tolylarsin hydroxyd, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)As(OH)<sub>2</sub>. Man löst Diphenyl-p-tolylarsin in Missualy, figh Brom hissu und erhitsk die Lösung des gebildeten Dibromide nitt überschäniger Kalliange. Des durch Kristallissisken gereinigte Hydraxyd schmikts bei 68° und ist in Alkohol sehr leicht löslich. In viel verdünster Salpeierhäus löst es sich beim Erhitsen auf; beim Erkalien kristallisiert des Oxynitrat, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)As(OH)(NO)<sub>2</sub>, in langen, noch etwas gelb gefürbten Madeln. Durch Aufnehmen in Alkohol und Equate von Asther wird es welft erkalten und schmikt dann bei 195° [M., A. 201, 188].

Hemeloge, tertifire Arsinkydroxyde und -oxyde mit Kehlenwassersteffresten.
Tabelle 18.

Name und Formel	lim.	Bldusgrein	Literatur- angaban
Pasnyldi-p-tolylazalaszyd Q <sub>i</sub> H <sub>i</sub> (Q,H <sub>i</sub> ) <sub>p</sub> AsO — Ozyzdzeń Q <sub>i</sub> H <sub>i</sub> (Q,H <sub>i</sub> ) <sub>p</sub> As(OH)(HO <sub>2</sub> )	94°	Ans den Halogenverbin- dungen mit Alkali Durch Lösen des Oxyds in helber verdünster Balpotersäure	Michaelis, A. 821, 194
Tri-p-tolyl-arminhydroxyd (C,H <sub>c</sub> ) <sub>2</sub> As(OH) <sub>2</sub>	96*	Durch Zonais von Alkali zur wäßrigen Lösung des Chloride oder Oxychloride	Ebenda, B. 208
Tri-m-toly)-arrivacyd (C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ) <sub>1</sub> AsO	170*	Tri-m-tolylamin wird suc- cassive mit Brow und Maironlange behandelt	Fbends, 6. 218
Triberryl-archanyd (O,H <sub>0</sub> , OH <sub>2</sub> ),AsO	219—990*	Ans dem Tribensyl- areindishlorid bawoxy- oblorid') mit Alkalian	Michaelis, Paetow, A. 200, 64 and 60
(C.H., a (CH.), A. (CH.) (FC.)	170° uniar Esta.		Rbenda, B. 78
Parayldi-(3,4-dimethylphenyl)- aminhydrenyd (C,H_)(C,H_(OH_)_LAs(OH),	119	Ans den Halogenverbin- dungen durch Albali	Michaelia, A. Mil, 200
Oxymtens	196*		
Pamyldi-(8,4-dimethylphenyl)- tadamyd C_H_(C_H_)_AsO	1904	Ans dem Hydrunyd durch Eridinan	Monds
Tri-(#.4-dimethy)phonyi)-amin- hydroxyd [O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (dH <sub>2</sub> ), he(OH) <sub>2</sub>	_	Ane dam Dibromid durah Bekandela mis Alkali	Mbenda, B. 181
Tri-(2,4-dimethy)phonyi)-arsin- csyd (U <sub>s</sub> H <sub>s</sub> ) <sub>s</sub> AsO		Am den Hydroxyd durch Briwlantra	Ebenda
Phonykii (2,4,5-achmothylphonyl)- szafnhydroxyd (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )((O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> As(OH) <sub>2</sub>	118—114	Am des Halogenverbin- dungen mit alleshelitehen Kall	Ebenda, '8. 981
Phonyldi-(3,4,6-teimethyl-phonyl)-criticayd $G_aH_{\rm fl}(G_aH_{\rm fl})_aAsO$	109,5*	Aus dam Hydroxyd durch Entwissers	Ebenda
Trl-9,4,8-trim sikylphonyl)-szala- kydrusyd [O,H,(OH,),],4s(OH),+4H,O	-	Ans dem Dikromid oder Onybromid darch alko- holisches Kali	Ebenda, 8. 998

<sup>3)</sup> Vgl. blerst den Abschrift über Dibensylaufnikure, S. 178, 174.

Name and Formel	Bos.	Büdungevelee	Literatur- angaben
Tri-(2,4,5-trimsthy)phonyi)-anda- oxyd (C,H <sub>11</sub> ),4sO	997—898°	Aus dam Hydroxyd bal 190°	Michaelia, A. 2011, S. 208—420
Tri-(4.8thylphenyl)-arainhydroxyd (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>s</sub> As(OH) <sub>8</sub>	180*		Bbands, 8. 227
Tri-(4-isomropyiphenyi)-azzinoxyd (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> AsO Oxynitrak	190° 147°	Derjenigen der komologen Verbindungen eni- sprechend	Mbenda, S. 136
Tri-(tert-behylph myl)minosyd [(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O.O <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> AsO	Oberhalb 360°	Am dem Dichlorid mit Water	Monds, 8, 249
Tri-(1-naphiyi)-arsiniydroxyd (O <sub>10</sub> H <sub>1</sub> ), As(OH) <sub>2</sub> + 9 H <sub>2</sub> O	Oberhalb 800°	Aus dem Brundd oder Oxykromid durch alko- holisches Kali	Hbanda, 8. 945
Tri-(1-naphtyl)-aminosyd (0 <sub>16</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> AsO	-	Durch Erwirmen des Hydnusyds and 110°	Ebenda
Tri-(2-maphtyl)-androxyd (0 <sub>to</sub> H <sub>r)o</sub> AsO	_	Ane dess Dibromid mit alkoholisskem Kali	Monda, E. 947
Tri-(binhanyi)-arainmyd (U <sub>a</sub> H <sub>a</sub> , U <sub>a</sub> H <sub>a</sub> ) <sub>a</sub> AsO	264*	Am den Halogen- verbindungen mit Ameenink	Letter- mann, Disa Restock 1911 E. 26

## b) Tertiare Arsinoxyde und -hydroxyde mit substituierien Kohlenwasserstoffresten.

#### a) Mit Nitrogruppen.

Zur Gewinnung nitrierter, tertifirer Arsinoxyde ist es am sweckmildigeten, von den entsprechenden tertifiren Arsinen ausungehen und diese mit Selpstersture zu behandeln; es findet dam in einer Operation Oxydation am Arsen zum Arsinoxyd und Nitrierung der aromatischen Kerne sint. Durch Bingleßen in Wasser werden die Reaktionprodukte isoliert.

Trinitro-triphenylarsinoxyd, (NO, C.H.), AsO.

Man behandelt Triphenylarsinhydruxyd eder sinfacher Triphenylarsin mit Salpeterschwefelsture und gleßt, die noch warme Masse in viel kaltes Wesser. Das susgeschiedens Bohprodukt wird sweimel mit Alkohol angekocht und ist dann schon fast rein. Man kann es durch Lösen in Hisessig und Verseisen der Lösung mit Alkohol umkristellisieren. Es bildet dann schwach gelb gefürbte Kristelle vom Sm. 254°;

phosphorige Sture redusiert sum Trinitro-triphenylarsin, nassierender Wasserstoff sum Triamino-triphenylarsin [Philips, B. 19, 1088; Michaelis, A. 221, 180].

Hin Trinitro-triphenylarsinoxyd (oder-hydroxyd?) ist such im D.R.P. 254885 beschrieben, und swar wurde es erhalten durch Hinwirkung von Dinitro-diphenylarsin-hydroxyd, gelöst in der Equivalenten Menge Natronlange, auf p-Nitro-isodiasobensolnstrium. Die Reaktion verläuft nach der Heichung:

 $BN:N.OH + B_0As.OH = R_0AsO + N_0 + H_0O_1$ 

und entspricht der Bildung primärer Arsinsturen aus Dissoverbindungen und arseniger Säure, seltundärer Arsinsturen aus Dissoverbindungen und primären Arsinoxyden (vgl. 4, 4'-Dinitro-diphenylarsinalure). Das Trinitro-triphenylarsinoxyd ist in Wasser, Alkohol, Natriumkurboust unlöslich, in Natronlange mit braungelber Farbe löslich; es verpufft beim Erbitren.

Trieklor-trinitro-triphenyl-arsinoxyd, (MO<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>AsO. Enistable con dem Dichlorid mittels konstnirierier Kalilange. Welfe, kristelliziethe Mane vom 8m. 267°, schwer Relich in Alkebol. Phosphorige Sinre reduxiert sum enterpreshanden Amin [M., A. 681, 188].

Trinitro-tri-p-tolyl-arsinoxyd, (MO, C.H<sub>e</sub>, CH<sub>e</sub>), AsO. Man trigt Tri-ptolylardn unter Kühlung in Salpstarschwefalsture ein und glaßt das Gaminki in Wasser. Die in weißen Flockun ausgeschiedene Elizoverbindung wird durch Unkristellisieren nus Allmhol (Tierkohle) gereinigt. Große, gelbe, stark Hehibrechende Kristelle vom Sm. 212°, unlöslich in Asther, leicht Schich in Hissesig, selver in kultum, siemlich leicht in keißem Allmhol. Phosphorige Siere reduziert som Trinitro-, nausierunder Wassersioff som Triamino-triinlylarein.

Trinitro-tritolylarsin-dinitrat, (MO<sub>2</sub>, C,H<sub>2</sub>), As(MO<sub>2</sub>), wird erielten durch Miningen von Tritolylarsis (5 g) in ein Geneich von runchender Salpetarsiure (20 cm) und rauchender Schwefeldure (40 cm) und Mingiafen in kaltes Wasser. Man kocht den Mederschlag mit Alkohol aus und kristallielert dann zweimel aus Misselg um. Fast welle Kristelle vom Sta. 256°; durch Mrhiten mit Kalllange estataht das verbesskriebene Trinitro-tritolyl-armsoxyd [M., A. 821, 911—219].

Trinitro-phenyl-di-(9, 4-dimethylphenyl)-arsinoxyd,

(NO. O.H.)(NO. O.H.(OH.).LAsO.

Am Phonyl-di-m-nylylamin and Salpolamekwefalskure. Schwisch gelbe Kristelle (san Alkohol) vom Sm. 245° [M., A. 231, 225].

Trinitro-phonyl-di-(8, 4, 5-trimethylphonyl)-ursinoxyd,

(HO, OH,)(HO, OH(OH,) LASO.

Aus Phenyi-di-patudosumyiarain und Salpetersakwafalature. Haligalbe, kristallinische Krusten (aus Allrahol) vom Sm. 168° [M., A. 881, 228].

Trinitro-tri-(4-athylphenyl)-arsingzyd, [RO, O,H,(O,H,)],AsO. Kri-

stalle am Alkabal von Sm. 229 M., A. 861, 267].

Trinitro-tri-(4-isopropylphenyl)-arsinoxyd, [HO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH(CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].AsO. Am Triomylamin and Sulpetanelwefficture units: galladen: Erwitmen. Kleine, gallichweiße Hadrin (sus Alkohol), die bei 245° unter Escaturary schmelken [M., A. 221, 237].

#### β) Mit Aminogruppen.

Mickleihwait (Soc. 95, 1478—76) durch direkte Synthese erhalten haben. Sie brachten Arsentziehlorid (150 g) und überschüniges Anllin (750 g) in Benzol- (oder Telnol-)Lüsung susummen, kochten 50 Standen und ließen dann noch 3—8 Wochen, vor Feuchtigkeit geschült, stehen. Nun wurde mit Sode überstätigt und das unvertuderte Anllin usw. durch Wasserdampfdestillation entfernt. Hierbei blieb ein handger Rüchstund (cs. 22—25 g), der in Benzol galöst wurde. Beim Verdunsten dieser Lüsung schied sich suntehet eine kristellinische Verbindung ab, die nach mehrfachem Umkristellizieren aus Benzol farblose Nadeln vom Sm. 189° bildeta. Die Zusemmenseisung entsprach der empirischen Formel

C.H.N.As1

die Konstitution ist möglicherweise

O.H., NH. O.H., As(O.H., NH.), oder O.H., NH. O.H., As(NH. O.H.), O.H., NH.,

Die Benzoylierung führte zu einem Dibenzoylderivat, farblose Tafeln vom fim. 221-222 .

Die bensolische Muiterlange von der kristellinischen Verbindung (Sm. 189°) ergab beim starken Einengen ein Triamino-triphenylarsinoxyd, (NH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AsO, als amorphe, in Chloroform leicht Keliche Masse. Nach diversen Umfüllungen erweichte dieselbe bei 60° und sorsetzte eich unscharf bei 108°.

Das in Wasser sehr leicht löstiebe Triehlorhydrat dieses Triaminotriphenylarsinenyds, (EO, RH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), AsO, fiel als graner, amorpher Madersching aus, als men in die Beinolitzung der Base Selectureges einleitzte. Das Chloroplatinat, SH<sub>2</sub>PiO<sub>2</sub>, S(RH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), AsO, stellie eine amorphe, gelbe, in Wasser wurde, in Salesture unlöstiebe Substans dar. Weiter wurden erhalten Triacetaminotriphenylarsinenyd, (O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. HH. O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), AsO, granes Pulver, das bei 180° dunkel wird und eine bei 140-150° unseherf sersetzt, und Tribensoylaminotriphenylarsinenyd, (O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, OO. NHO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), AsO, hellbrunnes Pulver, Sm. macherf bei 180-140°.

#### 7) Mit Bulfogruppen.

Bridist man Triphenylardin (S.g.) mit Schwefeleiture (20 g.), so erfolgt suntchet Oxydation sum Triphenylardinoxyd, weiterhin testen drei Sulfogruppen ein. Die gebildete Triphenylardinoxyd-brisulfosture kann als Bariumsals [OAs(C.H.SO.).].Ba, isoliert werden. Leisteres stellt ein weites oder weifestiichen, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser kicht lüslich ist [Michaelis, A. 221, 186].

#### 5) Mit Carboxylgruppen.

Unterwirft men golche tertillen Areine, deren exometische Karne aliphatische Settenkeiten aufweisen, der Oxydation, so erfolgt die Hitwirkung symiohet am American; unter Anlagerung von 1 Atom Sanerstoff wird das enterrechende Arsinoxyd gebildet. Bei forigeestaist Digestion worden derm auch die aliphatischen Seitenketten angegriffen und su Carbonyl oxydiari, wodurch Carbonsauren der Arsinoxyde anistahen. Der letztere Vorgang verläuft säufen weise; durch passende Wahl der Bedingungen kann man daher sowohl erreichen, daß nur ein Teil der Seitenketten oxydiert wird ("partielle Oxydation"), als auch daß säm tlich a Settenketten in Carboxyl varwandelt warden ("totale Oxydation"). Oxydationamittel dient Kaliumpermanganas, mit dem man die betreffenden Areine in willriger Litering haw. Suspension digeriers; nach beendeter Reaktion filiriert man vom anageschiedenen Brannstein ab und fällt aus dem - nötigenfalle eingeengten - Filtrat die gebildete Carbonsture durch Zuseis von Mineraleiture aus. Hin Uebelstand bei der Verwendung des Kaliumpermanganats ist, daß die Reaktionsdaner nicht selten trots Binhaltung einer Temperatur von ca. 50--50 eine sehr lange ist (mehrere Wochen). Schneller gelangt man sum Ziel, wenn man, wo angingig, die Oxydation durch Britisan mit Salpeters aure (D. 1, 2) im Rohr bewirkt.

Die so erhaltenen Carbonniuren sind in Wasser im allgemeinen siemlich wenig löstich; reichlicher lösen sie sich meist in Alkohol, sehr leicht in den Alkalien unter Bildung der entsprechenden wasserlöslichen Sales.

#### Monosarbons Buren.

4-Carboxy-phenyl-disthylarsinoxyd, Disthylarsinoxydbenzossure, (COOH.O.H.)(C.H.)AsO. Usber Durivate disser Verbindung vgl. S. 200, 201.

4-Carboxy-triphenylarsinoxyd, Diphenylbensarsinshure, (GOOH. C.H.)(C.H.),AsO.

Diphenyl-p-tolylersin (10 g) wird mit Kaliumpermangemat (18 g) bei 60 ° caydiert (Daner 4—5 Woohen). Das Flitzet vom Braunstein wird fast neutralisiert, auf die Hälfte ikonsentziert und von Verunreinigungen abfiltziert; auf Zussie von Selesture fällt die Oerbonsture aus. Kristellinische Krusten (aus Alkohol) vom Sm. 268—264°, unlöslich in Wasser und Aether, Isiaht löslich in Alkohol und in Alkulien, löslich in einem Ueberschusse von Mineralature. Mit Schwefalwasserstoff in alkoholischer Lösung anistakt das entsprechende Sulfid. Leitet man gasförmige Salasture in die Alkohollösung, so wird die Oerboxylgruppe verstert und gleichseitig der Oxydenarstoff gegen 2 Atome

Ohlor susgeinuscht; es wird also der Acthylester des 4-Oarboxytriphenylars indichlorida (a. d.) gebildet.

Diphenylbensarsinaaures Barium, [(C,H<sub>4</sub>),AsO(C,H<sub>4</sub>OOO)]\_Ba, weifes, in Wasser laight Raliches Pulver. — Bilbersals, (C,H<sub>4</sub>),AsO(C,H<sub>4</sub>OOOAg), pulver-formiger, Richtsmyfindlicher Richtsmyfindlicher Richtschlag [Michaelis, A. 201, 190].

4-Carboxy-4'-methyl-triphenyl-arsinoxyd, Tolyldiphenylarsin-

oxyd-carbonelure, Phenyliolylbensarsinelure,

O.A(H.D,H.D, HD)(H.D.H.OO).

Darstellung durch spartielle Oxydations von Phényl-disp-tolylarsin (10 g) mit Kalinmpermanganat (12,5) bol 50—80° (Daner on S Wochen). Das Beaktionsprodukt ist verumreisigt mit durch totale Oxydation emistandener Diesrbonsaure. Man trems mittele kalinm, absolutem Alkohol, der mer die Monocarhometere 18th. Die Substans schmikt nicht bis 800°, in Waster, Asther und Bestol ist eie unlöslich. Mit Sahntaregas in alkoholischer Löung emistelet der Asthylester den 4-Oarboxy-4'-methyl-triphenyl-areindichloride (a.d.).

Dan Silbersuls, (C,H,)(C,H,)AsO(C,H,000Ag), kristallisisrt am Wasser in

feinen, leicht britzalich wurdenden Nedeln zur [M., A. 221, 198],

#### Dicarbonsauren.

4,4'-Dicarboxy-triphenylarsinoxyd, Triphenylarsinoxyd-dicarbonsEure, PhenyldibensarsinsEure, (Oo.H. O.H.), (O.H.) Aso.

Phenyl-di-p-tolylarsin (10 g) wird der totalen Oxydation mit Kaliumpermanganai (28 g) unter Zusaiz von etwas Kalilauge unterworfen. Die Reaktion beausprucht bei 50-60° 8 Wochen. Das Produkt wird aus Miscesig umkristellisiert und bildet dann ein weißes kristellinisches Pulver, das his 800° nicht schmilst, in Wasser, Aether, Chloroform unlöslich ist, sich aber in heißem Alkohol und Riesenig, sowie in Alkohol löck. Mit Salusluregas in alkoholischer Suspension entsteht der Dikthylester des 4,4'-Diearboxy-triphenylarsindichloride (s. d.).

Baures Bariumaals, [Ü,H,AsO(Ü,H,OOOH)Ü,H,OOO)],Ba, kleine, welfie, in Wasser leishi lüslishe Kristalle. — Bilbersals, Ü,H,AsO(Ü,H,OOOAg),, welfies kristallinisches Pulver. — Kupfersals, Ü,H,AsO(Ü,H,OOO),Ou + H,O, sohin bissess

Pulyer, das bei 106° sein Kristallwasser verliert [M., A. 201, 196].

Diearbony-dimethyl-triphenylareinonyd, Phenylditelyl-areinonyd diearbonehure, (OH, O,H, OO,H),(O,H,)AcO. Man uninwich Phenyldi-(h,4-dimethylphenyl)-unin der partiallen Onydation, inden men mit der berechnaten Mange Salpeterskure (D. 1,2) im Rohr auf 110—170° echiist. Des Produkt bildet, ant Allphol umkristellisiert, ein sekwask gelögefischen Pulver, des bei en 196° schmilst und in Wasser mitr sehwer, in Allphol leicht liebte liebte ist [M., A. 201].

: Dienrhony-tetramethyl-triphenylaridnonyd, Phenyldinylyl-

Arsinoxyddiearboneaure,

O.E. A. (O.E. < (O.E.).

Man unterwirft Phanyldi (9, 4, 5-izimethylpkenyl)-arein der partiellen Oxydation, fadern men 9 g des Areins milt 4,7 g fielpetendure (D. 1,2) während 12 Stenden im Bohr, Bertheim, Handbuck der ergesischen Anterverkindungen. enf 190—180° erhiimi. Des Produkt wird durch mehrinshes Umfüllen aus Ammoninklbeung mit Salesture und derunffolgundes Umkristellisieren aus Alkohol unter Wasserzustis gereinigt. Sehwach gelb gefürbtes Pulver, dass bei 199° sohmilist und in Alkohol sehr leiekt, in Wasser, Asthen, Benzol ets. zieht Idulich ist [M., A. 881, 988].

#### Tricarbonsauren.

4,4',4"-Triesrboxy-triphenylarsinhydroxyd, Tribensarsinsaure, (00,H.Q.H.,As(OH),.

Dentallung durch totale Oxydation von Tri-p-tolylaren mit alkalischer Permanganatiosung. Das Filtrat vom Braunstein wird sumitches konsentriart und darauf durch Salsature die Tribensarsinsture als volnminder, weißer Niederschlag gefällt, der zu einem kann kristallinische erscheinenden Pulver eintrocknet. Durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man die Säure in kristallinischen Krusten; ans Aether, in dem eie beim Erhitsen etwas löslich ist, scheidet sie zich in kleinen, körnigen Kristallen aus. Beim Erhitsen verliert die Substanz Wasser, ohne zu schmelzen, erst in höherer Temperatur wird sie bei beginnender Zersetzung fitzeig. Durch Beduktion mit Jodwasserstoffigure und Phosphor entsteht Arsentzibensoeskure, As.(Q.H.000H), (s. d.).

Tribensarsinsaures Kalium, OAs(C.H.,OOOK), kristallinische, leicht wemerlödiske Krustes ens Alkohol. — Calciumeals, wird aus der währigen Lösung durch Alkehol als fookiger Eistensblag gefüllt, der zwischen I und 2 Mol. Wamer enthält; meh dem Trockus bei 180° bestieb er die Eusungsenstaurg:

[0A+(0,H,000),L0+

Dam Silbersuls schein die Constitution (OH)(OAg)As(C,H,OOOAg), susulcommen [La Coste, A. 208, 28].

#### Teirs- und Polycarbonsauren,

2,48'.4'-Tetraearbeny-triphenylareinonyd, Phenylareinonyddiphenyltetraearbonshure,

Man unterwirft Phenyidi-(2,4-disashyiphanyi-)arain der totalen Oxydetion, indom man mit der beruchneten Mange Sulpetarulare (D. 1,5) im Rohr auf 110—170° erhitet. Das Rehprofisht wird am Alkohol umkristallisiert und schmiles daan bei 218°. Die Stare ist in helfem Alkohol wie in heifem Wasser siemlich leicht löslich; als verbrancht bei der Titration vier Moleküle Rairon, ist also vierhealsch [Michaelie, A. 221, 226].

Tetracarboxy-dimethyl-triphenyl-areinoxyd, Phonylditolyl-areinoxyd-tetracarboxsaura,

Phonyldi-(9, 4, 5-irinathylphonyl-)arein (9 g) wird partiell oxydiars, index man mis finlpatereiture (2,55 g von spen, 6ew, 1,2) im Rohr 19 Sinnden auf 190—180° echilisis. Das Produkt schmiks bei 218° [M., A. 301, 239].

Anhydrid des 2,4,5,9,4,5-Hexacarboxy-triphenyl-arsinoxyds (der Phenyl-arsinoxyd-diphenylhexacarboxsabure),

$$O: \mathbb{A}_{\mathbb{Z}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}_{\mathbb{Z}}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} + \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} \times \mathbb{H}} \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} + \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_{O_{\mathbb{Z}} + \underbrace{ \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \\ 0 & \mathbf{H}_{\mathbb{Z}} \end{pmatrix}}_$$

Man unterwirft Phenyldi (2, 4, 5-kinnethylphenyl-)arain der totalen Onydation, indem man je 2 g mit 16 g Salpeterslure (D. 1,2) im Rohr 18 Simmlen auf 110—150° erhimi. Die in welfen, harten Kristellen abguehlsdene Siture wird mit Wesser gewassion und aus verdümtem Alkohol umkristellisiert. Sm. 275°. Die obige Konstitutionsformel wird wahmshehlich gemacht durch die Ensummensteining des Silberaalses, C<sub>allis</sub>O<sub>30</sub>As<sub>2</sub>As<sub>30</sub>, sowie des Aethyleuters. Dieser, durch Einwirkung von alkoholischer Salusiure erhalten, kristellisiert in seldegläusenden Nadels vom Sm. 198°, die oblorfrei sind und sich in verdümtem Alkali nur bei längeren Erhiteen oder Siehen Been. Die Ensummensteining entspricht der eines Dekalithyleuters des oben formulierten Anhydrids [M. A. 201, 234—285].

#### s) Tertibre Arsinoxyde mit komplizierterem Bingsystem.

Tricampfer-arsinhydroxyd, (O<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O)\_As(OH). Binwirkung von Amenirichlorid auf Natriumcampfur in Tohiol entstaht Dicampfererginghure (s. d.), deneben Tricampfererginhydroxyd. Man exicahiert mit währiger Natronlauge und fillt mit Mineralsince. Der Riederschlag wird mehrmals mit wenig Benzol anaresogen, wobei Dicempferaminellure surückhleibt. Die Hetrakte liefern sunkehat noch eine kleine Menge dieser sekundären Verbindung. Die braune Mutherlange wird verdampft, der Rückstand in verditmiter Nationlange gelöst und sur Kristelliestion eingeengt (Tierkohle). Die Kristelle sind dicampferareinaures Natrium; ans dem Filtres falls Saure die rohe tartifice Verbindung, die durch Wiederholung des Extrahierens mit Bensol und der Behandlung mit Neironlange weiter gereinigt wird. He resultiers schließlich eine braune, amorphe Masse, die bei 110° erweicht und unscharf bei ca. 180° schmikst. Die Substans ist sehr Izieht ibelich in Bennol, Alkohol, Risemig. In Natronlange liet sie nich unter Bildung cines leicht Belichen Balses auf. Das Bilbersals, (O, H.,O), As(OAg)., wird durch Pallen der Lösung des Ammoniumenten mit Silbernitent als granweißer Miederschlag erhalten. Hehitet man Triesmpferareinhydroxyd mis überschüssiger, währiger Natronlauge auf 180-140°, so wird es in . Compfer und Amenature gespalien [Morgan, Micklethwait, Boc. 95, 1476]. '

#### 4. Tertiare Arsinsulfide.

#### . a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Tortière Arsinsulfide, R.A.S., können ans den tertièren Arsinen durch Einwirkung von Schwefel erhalten werden, indem man

die Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel erhitet oder auch susemmenschmikt; bisweilen führt auch Digerieren des Arsins mit (mehrfach) Schwefelsmmonium sum Ziel. Anderseits kann men auch von den tertikren Arsinverbindungen mit fünfwortig em Arsen ausgahen; behandelt man diese nämlich in einem Lösungsmittel (meist Alkohol) mit Schwefelwasserstoff (oder auch Schwefelsmmonium), so werden ebenfalls Sulfide gehildet:

$$\begin{array}{lll} \text{R.As}(\text{OH})\text{CI} + \text{H.S} & \rightarrow & \text{R.AsS} + \text{H.O} + \text{HOL} \\ \text{(Oxychlorid)} \\ \text{R.As}(\text{OH})_{\bullet} + \text{H.S} & \rightarrow & \text{R.AsS} + 2\text{H.O}. \\ \text{(Hydroxyd)} \\ \text{R.AsO} + \text{H.S} & \rightarrow & \text{R.AsS} + \text{H.O}. \\ \text{Oxyd} \end{array}$$

Welches Verfahren einsuschlägen ist, läßt sich nur von Fall su Fall entscheiden. In sei bemerkt, daß von gewissen Arstnverbindungen die entsprechenden Suhlde in keiner Weise erhalten werden konnten [vgl. Michaelis, A. 821, 225, 289, 240, 242, 245].

Triphenylarsinsulfid, (C.H.) AsS, bildet sich bei längerem Kochen von Triphenylarein und Schwefel in Schwefelkohlenstoff, oder leichter beim Verschmelsen der Komponenten als galblichweiße, kristallinische Masse, die aus Alkohol umkristalligiert wird. Dieses Produkt enthalt jedoch, selbet warm man es mit kultum Aether nachwischt, meist noch unvarindertes Arein. Reines Sulfid wird erhalten, wenn man Triphenylars indishlorid mit gelbem Schwefelemmentum kocht, nach volkogener Umsetzung mit verdünnter Salasture fällt und den ausgewaschenen Mederschlag aus Alkohol umkristallisiert. He resultieren so faine, suideglimannde Madeln, die bei 162° schmelsen [La Coste, Michaelis, A. 201, 244]. Auch die Binwirkung von Schwafelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Triphenylarsinhydroxyd, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniak, führt au einem reinen Sulfid [Philips, B. 19, 1082]. Triphenylarsineulfid ist nicht löslich in Wasser, Aether, Schwefelelkelien, Sturen; in kaltem Alkohol löri es sich nur schwer, in siedendem sehr leicht.

Diphenyl-4-meshylphenyl-arsinsulfid, (O.E.).(O.H., OH.)As8, wird darch Einleiten von Schweislwassestoff in die ellebolische Lösung des Hydroxydes erhalten und bildet, am helfem Allebel unkristellisiert, eine weiße, künig-kristallisierte Masse vom Sm. 188° [Michaelis, A. 201, 189].

Phonyldi-(4-methylphonyl-)arsinsulfid, (C.H.)(C.H., C.H.).As6, emissioht mar sakwistig dunk Yersingung des emisprechendes Arsins mit Schwefel, dagugen sahr hicht dunk Einleiten von Schwefelwassentiel in die allenholische Lösung von Phonyldi-p-tolyl-arsinoxyd. Beim Verdamsten des Allenhole hielbt das Solfid kristellisieh surück und wird durch nochmaliges Kristellisieren aus Allenhol gerningt. Sm. 144° [M., A. 221, 195].

Tri-(4-methylphenyl-)arsinsulfid, (OH<sub>2</sub>. O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), As6. Durch Hinwirkung von Schwefel in Schwefelkohlensioff auf Tri-p-tolylarsin ist diseas Sulfd zicht rein zu erhalten. Man ziellt es am besten der durch Kinleiten von Schwefelwassenioff in eine wäßeige Lösung des Oxychlorides. Glünsende Hittinken zus verdünnism Alkohol, die bei 170—171° sehmeken [M., A. 321, 304].

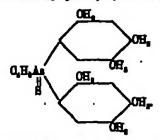
Tri-(3-methylphenyl-)arsingulfid, (CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>),AsS. Darsinling and den Tri-m-jolylarda und Schwell unter Varnaddung class Usbanehuses an lateteress.

Schöne, elibergiamende Nadeln vom Sm. 186° [M., A. 301, 918].

Tribensyl-arsinsulfid, (Q,E<sub>s</sub>,OE<sub>s</sub>), AsB, exteint als amorpher Riedersahlag beim Einleiten von Behrechtwassentell in die alkaholische Lösung von Tribensyl-arsinoxyd, oder als schweres, fah krieisliktisches Pulver, wenn man entsprechende Mangen Amin und Schwefel Hangere Zeit in Masseiglösung erhiet. Durch Umkrieisliktisren sos viel kochenden Rieseig erhält man das Sulfid in durchsichtigun, prismatischen Krisiallen des riesenbischen Systems. Sie schmelsen bei 212—214° [M., Pactow, A. 223, 76].

Tri-(2,4-dimethylphonyl-)arsinsulfid, [(CH<sub>1</sub>),Q,H<sub>2</sub>],AsS. Dereisling and dem entsprechenden Arsin und Schwefel. Seideglämende Primen vom Sm. 145° [M., A. 321, 221].

Phenyldi-(2,4,5-trimethylphenyl-)arsinsulfid.



Diese Verbindung wird somschließlich durch Erhitsen des entsprechenden Arafins mit allerholischem Autmentumpelyselfid im Rohr auf 110° erhalten. Hach öfterem Umkristallicheren aus Alkehol und Asther-Alkehol resultiaren durchsishige Kristallichen vom Sm. 185° [M., A. 201, 286].

Tri-(4-kihylphenyl-)arsinsulfid, (C.H., C.H.),6, sehmilat bei 1986

[M., A. 881, 997].

Tri-(4-isopropylphenyl-) arsinsulfid, [(CH<sub>2</sub>)CH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]AsB, kann nicht durch Einwirkung von Schwefel auf das Arsin in Schwefelluhlenstoff gewormen werden, bildet sich aber beim Einleiten von Schwefelwassenstoff in die helfe alkoholische Lösung des Caydes und scheidet sich beim Erkulten in weißen, seideglinsenden Eristallen aus. Dieselben sohnehen nach wiederholten Unkristallisteren son helßen Alkohol bei 140.8° [M., A. 201, 207].

Tri-(3-naphtyl-)arsinsulfid, (C<sub>10</sub>H<sub>1</sub>), Auß. Man lettet Schwefelwasserstoff in die stark verdinste alkoholische Lösung von Tri-S-naphtylaretnilibromid<sup>2</sup>). Beim languatene Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sieh das Sulfd in sehr

<sup>7)</sup> Hemerkenswert fet, daß unter gleichen Umständen in der Reibe des Trie-naphtyl-arsins weder son dem Browdd noch aus dem Hydreiyd ein Salfid mistaht; vielmehr teitt derek den Behwelstwaisenstoff Heduktion som Apsin ein-

 $B + O_aHB + a\Delta_a(H_a) = B_aH + a(HO)a\Delta_a(H_a)O$ 

klainen Thjulchen ab, die bei 169° achmeinen. Wird durch lichtigen mit Quecknilber ta Besaultsung unter Hildung von Schwefelqueeknilber zu Tri-5-naphtylarein aut-

mitwelet [M., A. 261, 947].

Tri-(4-phenylbenzel-)arsinsulfid, Tri-(biphenyl-)arsinsulfid, (QH<sub>3</sub>.QH<sub>3</sub>.Ast. Densishing an den enignechenden Oxyd, den Helegeniden oder Oxylmlogeniden mittels Schwelskensenstoff in Allecholiterag. Ericialle aus Bennel vom Sm. 228° [Lestermann, Disc., Rostock 1911, S. 26].

#### b) Tertilire Arringulfide mit aubeitivierien Kohlenwassersjoffregten.

Die bierher gehörigen Verbindungen werden im allgemeinen nach den gleichen Reaktienen erhalten, wie die verbeschriebenen Sulfide mit Kohlenvensertoffresten.

Tri-amino-4, 4'-trimethylphenyl-arsinsulfid, [RH<sub>2</sub>.Q<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH<sub>3</sub>], Ash. Man leitet in die alkoholische Löung des Triamino-iri-p-tolyiareine straichet Ausmoniak, dam Bekwaistwesserstoff his sur Bittigung ein, wormt noch einige Zeit unter Rückins erhibet wird. Beim Bishen miedet eich dann das Bulid, verunreinigt mis Sekwaist zur, von dem es durch Auswasshen mit heißem Alkohol und Sekwaist-kahlenstoff befreit wird. Der Körper ist in organischen Löungsmittein nicht löslich, löst eich jedoch als Bum in den mission vertitusium Binnen. Versetzt man eine salche Löung mit verdünster Sekwaistellung, so füllt nach einiger Zeit den Suifat, SH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> [(RH<sub>2</sub>.Q<sub>2</sub>H<sub>3</sub>.OH<sub>4</sub>.OH<sub>4</sub>.Ash]<sub>2</sub>, als weißer Riedenschlag zus 1 des Sals jet unlöstlich in Wesser, hicht löstlich in heißer, verdünnter Salsature [Michaelis, A. 201, 214].

4. Unrhoxyphanyl. disthylarsinaulfid, Disthylarsinaulfidbenzossaure, (C.H.). (C.H.). (C.H.). O.HAS, fallt in welfen Radeln san, wenn man in die wählige Lösung von 4-Carboxyphanyl-disthylamin-oxychlorid Schwefelwansundelf chaletet. Hack dem Umkristellideren zur Wasser bildet das Salfid bis 2 em lange.

farbless, darcheichtige Hadels vom Str. 184 M., A. 200, 2081.

4-Oarbony-triphenylarsineulfid, Diphenylaulfohensarsinekare, (U.H.),(U.H., OO,H)Ast. Die Verbindung seheldet sich beim Rinleiten von Schwefel-wassentelf in die alkoholische Löung des Carbony-triphenylaudnonyde sendoles in tiligen Tropishen son, die nach einiger Zeit en schönen, welfen Kristellen ersineren. Sm. 178° [M., A. 251, 192].

### IV. Die quartaren Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen.

#### a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Zu den quarteren Arsoniumhalogeniden der aromatischen Reihe gelangt man durch Einwirkung von Halogenalkyl (meist Jodalkyl) auf die fettaromatischen bzw. rein aromatischen tertikren Arsine 1):

ArR'R"As + AlHig - (ArR'R"Al)AsHig.

[Ar = aromatisches, R', R' = aromatisches oder aliphatisches, Al = aliphatisches Radikal; Hig = Halogen].

<sup>7</sup> Elsige Amerikasvarbindungen sind anch durch Behandlung des primären Phanylarsjus, Q.H.A.H., mitHalogenalkyl echalism worden. Vgl. Dahn, Am. 88, 188.

Die Reaktion vollziaht sich in gewissen Fällen schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, hänfig muß man aber einige Zeit (im geschlossenen Rohr) im Wasserbade erhitzen, biswellen auch höhere Wärmegrade anwenden. Dabel hängt die Leichtigkeit der Vereinigung sowohl von der Art des angewandten Halogenalkyls als auch von der Natur des betreffenden Arsins ab. Jodnethyl reagiert am leichtesten, Mit Jodithyl vereinigen sich einige wenige Arsine schon gar nicht mehr, die Mehrzahl jedenfalls schwieriger als mit Jodnethyl, während eine dritte Gruppe noch mit Jodpropyl, Jodallyl, Benzylchlorid usw. reagiert.

Wenn Hinwirkung stattfindet, resultiert schließlich eine feste, kristallimische Masse des betreffenden Arsoniumhalogenide, welches eventuell nach vorengegengener Internang von überschützigem Halogenalkyl durch Umkristellizieren gereinige wird. Die Arsoniumjodide lösen sich im allgemeinen in Wasser und Alkohol, nicht in Asther, und kristallisieren gut. Erhitet man eie im Kohlensturestrom auf höhere Temperatur, so werden sie rückwürts gespalten in ein tertitires Arsin und Jodalkyl. Durch Umestanny mit Silbersahen kann man ans den Jodidan andere Salze der Arzoniumbasen darstellen. Die Basen selbet gewinnt man durch Behandlung der Halogenide (meist der Jodide) in währiger oder alkoholischer Lösung mit frisch gefülltem, feuchtem fillbaroxyd. Im Filtras vom Halogeneilber befinden eich dann die enterprechenden Arsoniumhydroxyde, (ArR'R"AI)As,OH, Diese reagieren stark alkalisch und ziehen an der Luft energisch Kohlensture an; manche kristellisieren, andere sind bisher nur in Form von Syrupan bekannt. In der Hitse serfallen sie in tertikres Arein und s. B. Methylalkohol (bei Anwesenheit einer Methylgruppe);

$$(O_aH_a)_a(OH_a)Aa \cdot OH \rightarrow (O_aH_a)_aAa + OH_a \cdot OH.$$

Durch Rinwirkung von Säuren auf die Hydroxyde lassen sich beliebige Salze der Arsoniumbasen darwiellen. So erhält man s. B. durch Neutralisieren mit Salzenure die Chloride. Diese kristellisieren nicht immer gut, vereinigen sich jedoch mit Platinchlorid zu wohlcharakterisieren, normal zusammengeseizien Ohloroplatinaten, [(ArR/R/Al)As], PtOl.

Asymmetrische Arsoniumverbindungen, also solche, in dense das Arsonstom mit fünf verschiedenen Radikalen verbunden ist, sind bekannt. Sie haben sich aber, entsprechend dem Verhalten der Phosphoniumverbindungen, nicht in die optisch aktiven Komponenten zerlegen lassen. Die Salse mit optisch aktiven Säuren seigten vielmehr ein molekulares Drehungsvermögen, das praktisch dem des Säureions gleich war [Winmill, Soc. 101, 718 bis 725].

Trimethyl-phenyl-ersonium jodid, (OH<sub>a</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>a</sub>AaJ. Darstalling durch Hinwirkung von Jodmethyl auf Phenyl-dimethylarsin und Umbristallisieren aus schwach alkalischer, alkoholischer Lösung. Weiße Nadeln vom Sm. 244°, die siemlich leicht läslich sind in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Asther. Beim Brhitzen im Kohlenskurstrom trits Spaliung in Jodmethyl und Phenyl-dimethylarsin ein [Michaelis, Link, A. 907, 205]. Nimmt man jedoch das Brhitzen im geschlossenen Gefäß vor, so wird selbst nach 10ständigem Digerieren bei 400° die unveränderte Verbindung zurückerhalten [Winmill Soc. 101, 719; als Sm. wird in dieser Arbeit 248° angageben]. Nach Dehn [Am. 83, 153] entstaht Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid auch durch Erhitzen von Phenylarsin, C<sub>2</sub>H<sub>a</sub>AsH<sub>2</sub>, mit überschüssigem Jodmethyl.

Trimethyl-phenyl-arsoniumehlorid, (CH<sub>2</sub>), Q<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AsCl, wird in Idenag arialisa, were men die durch Unsettung des Jodids mit Siberusyd schaltens Base mit Sahakure neutralisiert. Verseint man die Lösung des Chlorids mit Platinchlorid, so fällt des Chloroplatinat, [(CH<sub>2</sub>), Q<sub>2</sub>H<sub>2</sub>As], PtCl<sub>2</sub>, als gelber, kiniger Hiederschlag zus. Demilie löst sich beim Erwirmen auf und scheldet sich beim Erkalten in sehlten, roten Lamelles wieder zus, die bei 219° unter Zerseinung schmeken [M<sub>2</sub> L<sub>2</sub> A, 207, 206].

Methyl-dikthyl-phenyl-arsoniumjodid, CH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>AsJ, estataht darch Versinigung von Jodmethyl mit Phenyl-dikthylarda bei gewöhnlicher Temperatur und kristallisiert aus Alkohol-Asther in Primien vom Sm. 128°, Des est-sprechende Ohlorid bildet ein Oel; dagegen kristallisiert das Ohloropistinat

leight sam willriger Library and submilet bel 1900 [M., A. 190, 200].

Trinthyl-phenyl-arsonium jodid, (C.H.), C.H., AsJ. Jodithyl versings sich bei gewihnlicher Tumperatur zicht, leicht beim Erhitmen im Rohr auf 100°, zeit Phenyl-ditthylanda zu festem Americanjodid, das zus Wasser in derben Nadeln von intensiv hitteren Geschmack kristallisiert. Sm. 118—118°. Beim Erhitmen im Kohlensinnstrom erfolgt Rückwärtennilung in Phenyl-dilithyl-arsin und Jodithyl [Lu. Ocste, M., A. 201, 213]. Das Jedid wird such erhalten durch Erhitmen von Phénylarein

mit übersebingum Jodiinyl auf 190° [Dohn, Am. 88, 186].

Triāthyl-phonyl-araonium jodid-diehlorid, (Q.H.,\Q.H.,\L.). (I), scheidet sich beim Einleiten von Chlor in die Eisendglösung des Jodide munkelen als dunktes Oel ab, das meh einiger Zeit ersturt und in gillasende, dunkalgelbe Kristalle vom Sm. 79° übergeht [M., A. 888, 996]. — Triāthyl-phonyl-araonium-hydroxyd, (Q.H.,\Q.H.,\L.). (O.H.,\Q.H.,\L.). (O.H.,\Q.H.,\Q.H.,\L.). (O.H.,\Q.H.,\Q.H.,\Q.H.,\L.). (O.H.,\Q.H.,\Q.H.,\L.). (O.H.,\Q.

 $[(Q_{i}H_{i})_{i}Q_{i}H_{i}A_{i}]_{i}POI_{i}$ 

Ros. ett.)

Phonyl-Bihyl-n-propyl-allyl-arsoniumbromid, CH.(CH.)(CH.)(CH.)AsBr, wird durch en Steitindiges Digeferen von Phenyl-Lityl-n-propylarsia neis Allylbrunid erhalten. Kristallisiert aus Assion in farblosen Tafeln, die bei 86° sokmelsen. Das entsprechende d-a-Bromeampher-x-aulfonat.

#### $Q_{\mathbf{H}_{\mathbf{I}}}(Q_{\mathbf{H}_{\mathbf{I}}})(Q_{\mathbf{H}_{\mathbf{I}}}))$ , $Q_{\mathbf{H}_{\mathbf{I}}}(Q_{\mathbf{H}_{\mathbf{I}}})$ , $Q_{\mathbf{H}_{\mathbf$

krisinilisiert leicht aus verdünstem Allenhol und schmilzt bei 123°; sein melekulares Drehungsvermögen ist praktisch gielch demjenigen des Starelons [Winmill, Soc. 161, 782].

Triisoamyl-phenyl-arsoniumjodid, (C.H.,),C.H.AsJ, wurde durch Binwirkung von Isoamyljodid auf Phenylumin erhalten. Welfe Krisisile, Sm. 183° [Dehn, Am. 83, 159].

Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid, (OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(Q<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AsJ. Jodnethyl wirkt schon in der Kälie lebbeit auf Diphenyl-methylsrein ein; sur Vollendung der Reaktion gesügt gelindes Erwiemen. Die ersterte, kristallinische Maue wird in Alkohol gelöst und durch Asiberments sur Kristallinische gebracht. Weiße, spießige Kristalle von bitterem Gesehmack, schwer löslich in kaliem, sehr leicht in heißem Wasser, von ähnlicher Löslichkeit in Almhol, unlöslich in Asther; Sm. 190°. Beim Erhinen im Kohlensturestrom erfolgt Spaltung in Jodnethyl und Diphenyl-methylserin [Michaelis, Link, A. 207, 204]. — Dimethyl-diphanyl-arsonium-ehlorid, (OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(Q<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>AsCl. Man stellt aus dem Jodid mittele fälbermyd eine Lösung der Base har und neutralisiert mit Salmiure. Anf Zessis von Platinehlorid füllt des Ohloroplatiumi [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(Q<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>As]<sub>4</sub>PiOl<sub>4</sub> als gelber, flockiger Riedsunklag, der sich beim gelinden Erwizmen leicht anflöst und beim Bekulima in fischen, rotgelben Hadeln wieder herzunkommt; fim. 219° unter Zesseisung [M., L., A. 207, 205].

Methyl-Sthyl-diphenyl-brsonium jodid, (CH<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)AsJ. Entstable bei Wasserbadiempentur sowohl darch Vereinigung von Diphenyl-Sthylserin mit Jodnethyl, als auch durch Einwirkung von Jodkthyl auf Diphenyl-methyl-arsin'). Kristalle des rhombischen Systems von hitterem Geschmack, Sm. 170°. Beim Britisem in einer Kohlensinrenimosphäre erfolgt Spaliung in Diphenyl-methylamin und Jodkthyl [M., L., A. 297, 196 u. 200]. — Methyl-Ethyl-diphenyl-arsonium-hydroxyd, (CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>As. CH. Damiellung durch Umesteung des Jodids mit Silberoxyd und Eindussten des Filtrais vom Jodelber; syrupdisks Filtesigkeit von bitterem Geschwack, resgiert stark allmitech und sisht an der Loft begierig Kohlenskop an [M., L., A. 207, 198 u. 202]. — Methyl-Ethyl-diphenyl-arsonium-chlorid resultiert durch Festivaliumica der vorbeschriebenen Base mit Salmäure. Des Chloroplatinat, [(CH<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, bildet gelbrote his rote Kristallandein und sehmilist bei 214° unter Esmeisung [M., L., A. 207, 198 u. 202]. — Methyl-Ethyl-diphenyl-arsonium-pikrat,

#### (OH,)(C,H,)(C,H,),Au.O.C,H,(NO.),

aus dem Hydroxyd mit wilfriger Pikrinskurelösung dargestellt, kristelliniert in dünnen, gelbes Madeln, die bei 95° sektnelsen [M., L., A. 207, 190 u. 208].

Dikthyl-diphenyl-arsoniumjodid, (C.H.), C.H.), And. Man erwirmit Diphenyl-Libylamin mit Jodishyl im Robr and 100°. Welfe, finche Madein aus helfem Wasser, die bei 184° askunchen [La Coste, M., A. 201, 226]. — Dikthyl-diphenyl-arsoniumehlorid. Eine Löung entsishi durch Resimilialeren der am dam Jodid

<sup>?)</sup> In der Taimohe, daß auf beiden Wegen die nämliche Substimm erhalten wird, liegt ein Beweis für die Fünfwertigkeit des Arsens in den Arsonium-verbindungen [vgl. loo. eft.].

mit Milberonyd in Freiheit geseinten Base mit Salasture; am dieser Fitmigkeit fallt Platinoblorid das Ohloroplatinat, [(O,H\_),(O,H\_),As],PiCl<sub>e</sub>, als gulben Misder-

sching [La Coate, M., A. 201, 236].

Methyl-triphenylassin mit übersehtseigem Jodnethyl uster Rückfuß, his die ganne Masse fest geworden ist. Galblich gefürbte Ellütichen aus Alkohol, feine, welße, federfürsig grupplatie Radeln aus Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwere in heißem Wasser, nicht in kalten Wasser und in Acther; Sm. 176° [Michaelis, A. 381, 166].— Methyl-triphenyl-arsoniumjodid-dichlorid, (CH<sub>2</sub>)(Q<sub>1</sub>H<sub>2</sub>),AsJ. Cl., scheidet sich als gelbe, kristallinische Masse ab, wenn man in die Rissenglösung des Jodide Chlor einleitet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man intensty gelbe Blättehun vom Sm. 144°. Die Substans entsteht auch durch Einwirkung von Matriumhypochlorid und Salustare auf des Arnoniumjodid oder aus dem Chlorid mit Chlorjod [M. A. 381, 167].

Mathyl-triphanyl-arsonium hydroxyd, (OH<sub>2</sub>)(Q<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As.OH. Massahitali das Jodid, am besten in alkoholischer Lüsung, mit feschiem Eilberoxyd und verdmetet das Filirat im Vakuumandomior über Schwefelekure. Die Base scheidet eich dam in durcheichtigen, lang prisonatischen Kristallen ab, die bei 165—186° schmehre. Bei längerem Erwirmen auf 100° norfälls die Verbindung in

Triphenylands und Methylalkohol:

 $(OH_a)(O_aH_a)_aA_a$   $OH \rightarrow (O_aH_a)_aA_a + OH_aOH$ .

Lafe men die Lösung des Hydroxydes en der Lafe verdunsten, so nicht die Bass energisch Kohlensinze an und es hintschleiben große vansschalle Tafaln des Bi-kurbenntes, (CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As.HOO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O [M., A. 201, 167—168]. — Methyltriphenyl-arsoni umohlorid, (CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsO, wird eniweder durch Neutralisieren einer Lösung des Hydroxydes mit Salminre oder durch Umpsiumg des Jodides mit Chloreliber erisalten. Weiße Knolen ens Alkohol-Asther, die bei 191° schmelsen. Das Ohloroplatinat, [(CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>PiO<sub>2</sub>, kristallisiert aus salmiurehaltigem Alkohol in gelbroten Hadeln vom Sm. 204—205° [M., A. 201, 168—169]. — Methyl-triphenyl-arsoniumnitrat, (CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>As.RO<sub>3</sub>, durch Eindampfen der Base mit Salpateralme erhelten, kristallisiert am Alkohol-Asther in langen Hadeln [M., A. 201, 169].

Acthyl-triphenylarsoniumjodid, (C.H.)(C.H.).And. Man achitet Triphenylanda mis Jodithyl Engure Zeit uniur Rückfinß sur dem Wasserbade. Die Reskion geht langumer und weniger volletändig vor sich als bei Anwendung von Jodnethyl. Felne, gitnessde Kristellußdelehen als Allmbol-Asther, Sm. 188° [M., A. 201, 170]. — Acthyl-triphenyl-arsoniumehlorid versinigt sich mis Platinchlorid en dem gut kristellisierenden Ohloroplatinat, [(C.H.)(O.H.), As], PtOt., And 201 sobnellet [M., A. 201, 170].

Waiters, homologe Arseniumverhindungen siehe Tabelle 19, 8, 220-225.

#### b) Quarture Arsonium verbindungen mit substituterten Kohlen wasserstoffresten.

#### a) Halogenterte Arsoniumverbindungen.

Lists man Methylenjodid auf ein tertitres Amin einwirken, so suistaht ein quartires Arsoniumjodid, das in der Methylgruppe monojodiert ist:

 $OH_{a}I_{a} + ArR'R''As = (OH_{a}I)ArR'R''AsI$ [Ar = aromatisches, R'R'' = aromatisches oder aliphatisches Radikal].

Jodnethyl-dikthyl-phenyl-arsoniumjodid, (CH<sub>e</sub>)(CH<sub>e</sub>),C<sub>He</sub>Asl. Die Vereinigung von Methylenjodid mit Phenyl-dikthylenin erfolgt sehon beim Erwitmen auf dem Wasserbade. Man wischt die beim Erkelten kristellinisch erstarte Masse mit wasserbeiem Asther und kristellisisch aus verdünntem Alkohol um. Redeln vom Sm. 178° [Michaelia, A. 200, 297].

Jod mot hyl-triphenyl-arsonium jodid, (CH<sub>2</sub>)/(C,H<sub>2</sub>), AnJ. Darstalling durch Versinigung von Triphenylamin (15 g) mit Mathylenjodid (17 g) bel 120°. Silbergillmende, weife Redeln aus verdinatem Allmhol, fim. 237°. Beim Erkitzen mit Chloreliber (in allmholischer Lösung) wird nur das am Assen heftende Jed in Resktion genogen und durch Chlor enetzi, withrund mit Silberonyd heide Halogunstome durch Hydroxyl erestst worden. — Mit Chlor in heißer Eisensgibung estateht Chlormethyl-triphenylareonium-jodid-dichlorid, (CH<sub>2</sub>Ch)(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>AnJ. CL<sub>2</sub> das am Allmhol in intensiv gelben Kristallen vom Sm. 128° erialium wird. Heiße Maironlange spaliet diesen Kirper in Triphenylaminhydroxyd und eine chloroformartige Substans (CHCLJ?). — Jodmethyl-triphenylarsonium-chlorid,

(OH.J)(LHC).

uns dem Jodid seis Chloralber dargestellt, kristallisiert aus Alleshol-Asther in gin-

seeden Hedeln von Son 208° [M., A. 281, 171—172].

Jodmethyl-tri-p-tolyl-arsoniumjodid, (CH<sub>2</sub>J)(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>),AsJ. Daniallung and Methylenjodid and Tri-p-tolylamin, Wassachelle Kristelle and Allahol vom Sm. 215 ° [M., A. 221, 206].

β, γ.Dibrompropyl-tri-p-tolyl-arsoniumbromid,

(CH\_Br. CHBr. CH\_)(CH\_ . C\_H\_), AsBr,

hann durch Anlaguring von Brom an Allyl-tri-p-tolyl-arsoniumbromid erhalten werden. Sehmilet bei 119° [M., A. SMI, 206].

Dimethyl-phenyl-m-shlorbansyl-arsoniumehlorid,

(OH<sub>a</sub>)<sub>a</sub>(C<sub>a</sub>H<sub>a</sub>)(C<sub>a</sub>H<sub>a</sub>, OHOI)A<sub>a</sub>OI,

bildet sich beim Brutrmen von Phenyl-directhylamin mit überschingen Benzalchlorid. Link men des Produkt in Wasser, so wird das a-ständige Chloreton darch Hydroxyl ersetzt [Holle, B. 25, 1831].

f) Arsoniumverbindungen mit Wittogruppen.

Mathyl-trinitrotriphenyl-arsoniumnitrat, CH<sub>2</sub>(HO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), AaHO<sub>2</sub>, wird arialism, wann men Methyl-triphenyl-arsoniumnitrat oder -sklorid for Behandlung mit Salpeterschwefelstere unterwirft. Gelbes Pulver vom Sm. 195°, unlödich in Wasser, Reileh in hellem Alkohol, in Calcrothem und in Historia; veryallt bei höherer Temperatur unter Penererschehung [Michaelie, A. 861, 169].

7) Arsoniumverbindungen mit Aminogruppen. Methyl-hexamethyltriamino-tri-p-tolyl-arsoniumjodid,

(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>),R. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, AsJ.

Men stellt es der durch lirhiteen von Trienmoteir-p-tolykonin mit übenehlesigen
Johnsthyl unter Rückfinß. He bildet sin welfes Pulver und schmiks unmharf
bei 185?. Eine Späliung des Jodide haw, des entsprechenden Hydroxysis in tertificus
Arcia (Heramethyl-triandro-tritolylensin) und Johnsthyl haw, Mathylulimbol Bilt sich
nicht bewerknichtigen [Michaelis, A. 321, 213].

6) Arsonium verbindungen mit Omygruppen.

Oxymethyl, triphenyl-artonium-hydroxyd, (CH\_OH)(C\_H\_). As. OH. Man subtitals one Library von Jodmethyl-triphenyl-artonium jodid mit allbar-

istologo Arsoniumverbindungen.

Muse use formed	4	Hidugerde	Egrandeffen	Literatoragaben
Trimelly to taly learned model (OE ) (OE ) to 1	!	Am p-Tolyl-fineflylanin and Johnshyl	Am p-Tolyl-fineflyjanin Breits, fache Tatèn am und Johnskyl	Michaelis, A. 259, 304
Control of the contro	3	Durch Edding von P-Tuly-Shidybooks mit Johnsbyl	Kishe farkion Krisell. bilitaben	M, A 206
Transpio tolyl-contradoffd (QRL)(QRJA)	.017 2017	Am p-Tolyl-distribute and Jodgay.	Primatische Kristelle aus Wasser von bitkenen Geschmack	Beach
(OR.)	140—141° (148°) 114°	Am Anthriphenti-publi- son med Johnston bei gewittelicher Temperatur	Weiße, spiller, monokline Hedein ?	M, A 201, 118
DESCRIPTION OF CANAL STREET SOURCE	<b>37</b>	Ann Anthriphenyl-p-tolyt-Langu, mindförmige Nadala auch und Jedzibyl beim Eritings in Wasserbade	Ange, spinklibonip Nadah	M, A. 881, 119
Maskyl-diplomyl 2 tolyl-manimiselle (ME.)Q.E.), O.E.) As J	188*	Ans Diplemyl-p-tolyl-ensis findain, sa Drussa versinigh and Johnseleyl darch Looken unter Backfind	isdein, sa Drossa versinigt	M, A. 851, 189
Astronomy contemporated (GRA) (GRA) (GRA) (GRA) (GRA)	78 · 28	Are Diplemyly-tolylessin and Josephyl	ı	Ebenda, B. 190
Hylpheryl-di-p-inyl-enontemiodid (OE.)(QE.)(CE.),Asi	2 1	Am Phenyidi p-tolyimin und Johnschyl am Rheifmiltelia	Radela, firthen sich am Liede laide gelb	Ebenda, 8. 198
	_			

CALL NO BING BLAN	1	1 Johnson		967 10
Mattyleties to friemman politi (OE.)(OE.) to the Anti-	rear Pro-	Ass Tries-tablessin and Johnstein bein Breitner in Wesserinde	Hombishs Primm ofer Talkin	E. 218
Astrophic setable enceded office (QE)(QE), Astrophic office (QE)	180	1	Taltine Krishile see verdinaten Almbel	B. 5119
- Propried a table exemple folid	<b>3</b>	Am Triestohricate und a-Proprifedit bei gewien- nem Temperen	Nadala and verification Alleadad	Pomds
leographic se-tolylasaminejodić	. 108.	Amilog der miltoggi- verkinding		B. 980
Kallylet ptolylesuminajolid (TR, IV, E), tal John ballotta	E 361	Ans Trip tolyisonin mad Johnstryl sen Busidani Miller		F 504
Astrophic plays communicated (CE) (CE), As J	BET	Ass The plays smin used Jeffskyl	Parblas Madelchen sus Wesser	Elenda, S. 205
Allytic p talyi exection in out in (C.H.) (O.H.), Asile	ł	Donth Eddings on The probyleries mild Mylecomid	Grade Priesten aus Wesser	Dends
All the party constructed of the construction		Durak Umaskung das Broadds nath Jodicalites	Primes, say wiffigers,	Benda, 8.907
Manyle-propri plany benefit manyle (M.) (0, H.) (0, H.) (M.)	• 65 55 57	Ass Phenylettylenoppi.	Listalle era Reigneter	Winnill, 80e. 161, 721

Mann and Persol	J.	Bildingsvale	Hymeledia	Librationshill
Mathyt-allyt-phenyt-bennyt-american- josha (OH.)(Q.H.)(Q.H.)(Q.H.OH.)A.J. -dbronsampter-c-allows	100	Am Pharylmethyl-dyl- man, and heavyloid be menticipes hebes	Kristelle son Accient + Allmhol	Winnill, See 160, 724
Authyl-phenyl-p-talyi-bernyl-amostra- (O,H,)(O,H,)(O,H,)(O,H, OH,)Ast	1100 richt school	ı	Blombieche Kristalle	Michaelle, A 201, 100
Tides toly! beauty executorable id	101	Am Trieschipterin und Bengrichterid bei 30-40	Ass Tries-tolylands and Kristalle, laids itslich in Besylchlorid bet 30—40 Alfohol, schwer in Wasser	Elends, 6. 250
Methylief been ylecsenium jodid (OE,)(O.H. OH), Asy chloropistica		Ans Tribenyiersh und Johnskyl in Robr bei 100*	Feire Rideln oder rhore- binche Kristalie	Michaelia, Pastow, A. 200, 75.
A shylist tempt seeming offid (O.H.)(O.H.)(O.H.), A.J.	3	Am Tribenyismis and Jodishyi in Wassabade	Weile Blattchen and	Ebenda, S. 77
* Propriet berry exeminatedid	145-146	Am Triberry-cots and *Propriodal bel 100*	Tubilitanigo Kristallo	Ebeste
ingropylet-benyl-exectorajodid	16.	Analog militale Respreyayi-	Erickelle are Alfrohed	
foregittings and second	146	Are Tabemylania und Interplofié im Robr	Monogramskinske Aristalio	Ebenda, 8.78

(O,B,OE,), AuG + B,O chlorama chlorama Vect. = B EgG	139.66	Ann Tables plants and Berginstoff he 170 his 170. Am der Bess mit Skinders	Triffice Erisable	Mishaelis, Pactor, A. 1918, S. 73, 79 Mannheim, A. 241, 100 ff., 215, 225 Parthell, Amort, Gronover, Ar 207, 140 ff.
Telesbeary emission folia (Q.H., OH.), As J	<b>18</b>	Are der Oblerid ath EL, I see der Bee milde. Durch Kodes von Erbessylsenfo oxyd mil EF wad Prosphor	Derbe Hadels, oder futne Hilliphen	Michaelis, Pastow. A. 356, 50 a. 70 Manahelm, A. 361, 206
Newhencyl communicated grands Dis- toling (U.H. OH), Ast, Hell.	•877	An Armagashing, An Honoraphic Control of the Contro	Dalbeitch in Wesser und Aeffer, Belleh in Andra, Albeited	Rennhoim, A. Mil, 207 R. Mil Parthell, Az MR, 145
The bear of the edodd	149-150	Are den Arendamjodid and Jod in Allenel	Rote Blittshee and Albebol	Michaelis, Pastow,
Tetrabenylesserfun-knomid (0,H., OH), Asibr + H.O	ě:	Are dess Chlorid with Brominium, see den Rydrayd with Hibe	Verillate Hedeln	Ebenda, B. 60
Melly sphery M. (2.4. dissely sphery).  (UE, (CE, CE, CE, CE, CE, CE, CE, CE, CE, CE,	184	Ans Phanyld-(2.4-thrashyl- phanyl)-soria und Jod- mathyl	Ans Finaryl E-(%4-diracity)-Gilgerande, weithe Kristalle phony) exsin and Jod- matry	Mishaells, & 201, 205
Astron-pheroto-(0.4-dimetropheron- pastrones-jodd (0,83/0,83/0,83,441	191	Am Pharyld (R.4 diametry). pharyl com and Jodithy	1	Florida

7 Vgl. Mans S. 30, "Benaltyl-disseminaverblehngen".

Itherstonegaben	Riobsolis, & Mt, Wi	Reads, 8. 22	. SE	656 64	S. 140
Rysocheffen	Orabe, glassende Kristalle	Tabilitanigo Kristallo	1 .	Perhice Eristelle	Priess, salt Reliah in Calendara
Hidmgrades	Am Total makeri phenylende und Jod makeri	Am Trick dimetry- phacyl-serie and Jod- metry:	Am Phenyldi-Cade-tel- methylphenyll-scale and Johnshyl	Ans Phenylif-(3,4,5-tri- meflytylenyl-cuin und Joditay),	Am Tit (L.A.) timestyl- phary) print and Jodonestyl and dom Wesserlad
4	13g	135	177* 161* 198*	3	
Mean and Persol	Manager (S.4. disserty laboury). (ORL)(ORL) Associated (S.4. dissert)	Mattylie (A. Chanty) plany).  strangentielle (GE. 100, E.), A. J.  chincy in East	Madery to promote (R.A.) to translity to be and the state of the state	Ashtyl-phenyldi (\$4,5 telmethylphenyl) commenced (C,H,)(C,H,)(C,H,),AsJ	Mathylki-(R.4.8-schwefly)phenyl)- armeniacjolid (OH.)(Q.H.), And alexylations

Medicyleti (4 Hayinlery) exectingoffd (Mi.)(0, ii., 0, ii.), 4.5	<b>3</b>	Ass Tel (4 things pleased).	Salta Interffatet	Bends, 8.237
(UE,)(CE, CE,)AsJ	106	Ann Tel (Aleograph)	Rossidas firmig rageordusis Lizialis	Bonis, 8. 197
Astrophysical Commitment of the commitment of th	b.	Am Triff-farmenylphamyly seats and Jodiniyi	ı	Bunds, 8. 236
CELICLE CONTRACTOR CON	Kers, bef 1959 . 186°	U.D. strengton - Leve, bet 185° Ann Tist(tert. butyfplanys).  And  +4 Hg.0	Kristalle	Bomin, S. M.S.
Manythis (4 plany Berne) permits joild, Montyles (triplany) constitute joild Off.(t.H., t.H.) and	118*	Am Tch-(deplosmy), easier, one Johnschy!	Am Tel-(hipheryt)-seein Krishall-Shohal san Bernal und Johnsthyt	Leitermann, Ma., Bodock 1911, S. 27, 28.

onyd, wobei beide Haloguniome durch Hydronyl emnist worden; beim Kindampfen des Filirais vom Jodeliber hinterbleibt die Base in Form eines Syrspa. — Oxymethyl-triphenyl-arzonium-chlorid, (CH<sub>2</sub>OH)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsCl, wird durch Sussis von Selminre sur Lüung der vorbeschriebenen Base und Kindampfen als kristallinische, an der Luft santielliche Massa vom Sm. 112° erhalten. Des Ohloroplatinat, [(CH<sub>2</sub>,OH)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>P(Cl<sub>2</sub>, kristallisiert aus salmannen Alkohel in glünsenden Hadeln vom Sm. 224°. — Oxymethyl-triphenyl-arzoniumjodid,

(OH. OH)(QH.) AsI,

in analoger Weise wie das Chlorid dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in gelben, fischen Radels, die bei 171° sehmelsen [Michaelis, A. 201, 178].

β-Oxyāthyl-triphenyl-arsoniumohlorid, "salmaures Triphenylamencholin", (CH<sub>2</sub>CH-OH<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsCl, kum durch likidism von Asthylamehlorhydria mit Triphenylamia om Būskilufikūhler erholium wurden. Farbloss Radeln, die bei 215° salmbelaus. Mit Platinehlorid vereinigt sieh das Sals zu einem in langen, goldgelben Radeln kristallisiarenden Ohloroplatinat vom Sm. 228° [M., A. 201, 174].

Dimethyl-phenyl-w-oxybensyl-arsonium-chloroplatinat,

[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>, CH. OH)As]<sub>4</sub>PiCl<sub>4</sub>;
füllt als tiefgelber Riederschlag aut bei Kustiz von Platinshlorid zur Lösung des entsprechenden a-Chlorbensyl-armeinnschloride (a. d.) in Wesser [Holle, B. 35, 1831].

e) Arsonium verbindungen mit Carbonyl-gruppen, Arsenhetsine.

Zu diesen Substanzen kann man auf verschiedene Weise gelangen:

- man behandelt Arsoniumverbindungen der Toluol-reihe oder der höheren Reihen mit Kalimpermangenat; debei werden die en den Arylen befindlichen aliphatischen Seitenkeiten zu Carboxylen oxydiert;
- 2. man varsinigt carboxylierte, tertiäre Arsine mit Halogenalkylen;
  - 8. man vereinigi tertiare Arsine mis Chloressigahure,

Bemerkenswert ist, daß aus den carboxylierten Arsoniumhalogeniden das Halogen schon durch Alkali herausgenommen wird; dabei entstehen die entsprechenden Arsoniumhydroxyde oder deren innere Anhydride, die eine betsinsrtige Konstitution besitzen:

$$(0,H_1)_{a}A_{a}<_{0,H_1}^{0,H_1},000H-H_10 \rightarrow (0,H_1)_{a}A_{a}<_{0,H_1}^{0,H_2}>00.$$

In Sturen Lieen sich diese Betaine zu normal konstituierten, oarboxylierten Arsoniumealsen auf:

$$(0.H_2)_2 A_2 < 0.H_4 > 00 + XH = (0.H_4)_2 A_4 < 0.H_4 < 0.00H$$

Die eurboxylierten Arsoniumchloride ("mlumuren Arsenbetaine") reagieren mit Platinchlorid, sowie mit Goldehlorid analog den Arsoniumchloriden mit Kohlenwauseniuffresten.

4 - Oarboxyphenyl - trifithyl - arsoniumchlorid, salzsaures Trifithylarsenbenzbetain, (OO,H.C.H.)(O,H.),AsCL

Man löst p-Tolyl-trikitylarsoniumahlorid in Wasser und unterwirft es unter Zusatz von etwas Alkali der Oxydation mit der berechnsten Menge Kaliumpermanganst. Die Reaktion nimmt bei 50° 8—10 Tage in Anspruch. Ist schlishlich Hutürbung eingetreten, so filtriert man, überraktigt das Filtrat mit Salsskure, dampft zur Trockne und entsisht dem Rückstand das salssure Betein durch absoluten Alkohol. He bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine strahlig-kristallinische Masse, die äußerst hygroskopisch ist; beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung im Husicostor hinterbielbt es in langen, dünnen Nadaln [Michaelis, A. 330, 811].

Des Chloroplatinat, [(COCH.C.H.)(C.H.),As].PtCl., bildst kielne, beligsibe Elithoben vom fim. 225°. — Des Chloraurat

[COAL[AA([H,D)(]H,D. HOOO)]

kristallisier) san Alkohol in dünnen, galben Bütteben, san Waper in langen, dünnen, goldgelben Radein, die bei 165° sehmelsen. — Des Pikrat,

[(OOOH.O.H.)(O.H.).As)O.Q.H.(NO.)...

bildet geldgelbe Billitehen vom 6m, 145°.

Inneres Anhydrid des 4-Carbozyphenyl-britthyl-arsoniumhydroxyde, Trifithylarsenbansbetain,

Man versein die Löung des entsprechenden Anoniumshloriës mit Ratzinnkurbonal im Uebenshuß, dempft sur Trockne und extrahiert mit Alkohol. Beim Verduneten des Löungsmittels im Emitenter kinterbleit das Betnin als kristallisches Masse, mitunier auch in langen, tafalförnigen Kristallen, die Enfent hygroskopisch eind. Dem Betnin hit einen hitteren Geschmack und hildet mit Alkalien keine Salne. Gegen starkes Kalilange int es sehr beständig (Untersekted vom Trimethylphosphorbensbetnin); erst durch Matthidiges Koehen mit alkaholischer Kalilange wird volleifändige Spaltung in Tritthylphosphorbundiges Spaltung in Tritthylphosphoryd und Bennoeskure ersielts

 $O_0H + MM + MOO_0H_0 + O_0A_0H_0 = O_0A_0H_0 + MOM + MOO_0H_0 +$ 

(ebands, B. 819-814).

Diesen 4-Ourboryphenyl-iridikyl-ameniumverhindungen entsprechen die 4-Ourboryphenyl-irimikyl-ameniumverhindungen, die in ganz analoger Weine dergestellt werden und, was des Krhesliestionsvermögen des freien Betales und seines salmauren Salmes anheirifft, des Asikylverhindungen überlegen eind.

4-Carboxyphenyl-trimethyl-arsoniumehlozid, salasaures Trimethylarsenbensbetsin, (COOH.C.H.)(CH.), AsCI, kristellidari ans Wesser is kloinen, wellen Radelbischeln, die sich obschelb 400°, ohne su sekundnen, serretzen.

— Das Chloroplatinat, [(COOH.C.H.)(CH.), As], PtCI, bildet klaine, blafgelben Radelsben vom Sm. 285°, — Chloraurat, [(COOH.C.H.)(CH.), As]AnCI, Radelaton goldgelber Farbe, Sm. 198° [A. 280, S. 214—615].

Trimethylargenheusbotain,

(OH) VI < QH >00'

kristallisiers mit 2½ Mol H<sub>2</sub>O and wasserhaltigum Alkohol in dümen, fischen Tafeln, die Infibeständig sind und sieh beim Britisen, ohne an schmeinen, sensimen. — 4-Oarboxyphenyl-brimethylarsoniumbromid, (OOOH.Q.H.)(OH.).AaBr, wird durch Amiliaan das freien Beisins in währiger Bromwassentoffisiere erhalten und kristallisiert am Alkohol in kleinen Badeln, die sich gegen 270° serseinen, ohne su schmeinen. Das Mitrat, (OOOH.Q.H.)(OH.).AaRO, aus dem freien Beisin und Belpeterskure erhalten, bildet serte Hättehen (aus Alkohol) vom fim 280°. Ein (ausres?) Bulfat kristallisiert aus Alkohol in langen dümen Nadeln [loc, cit. S. 315 bis 316].

4-Carboxyphenyl-methyl-dilithyl-arsoniumjodid, Jodmethylat der Dilithylarsinbensoeslure, (OO<sub>2</sub>H. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsJ. Man erhitet Dikthylaminbensoeslure mit überschünigem Jodmethyl auf dem Wasserbade unter Rüskfuß. Die Verbindung bildet weße Nadeln und schmillet bei 181° [A. 880, 311].

Oarboxymathyl-dilthyl-phenylarsoniumehlorid, salasaures Phenyldilthylarsenbetain, (OOOH.OH.)(O.H.),O.H.AsO, emistaht durch Versinigung von Phenyldilthylarsin mit Monothlorenigefore bei Wasserbadismperater. Welfe Radeln, die bei 185° schmelsen. Das entsprechende Ohloropistinat,

#### [(OOOH.OH.)(J.H.D.(J.H.A.).PtOL.

bildet schoos, rote, gitnemde Kristella vom Sm. 161° [A. 200, 297]. --- Der Authylester des Onrboxymethyl-dikthyl-phenyl-arsoniumshloride entsteht durch Erkitsen von Phenyldikhylaren mit Monochloremigninge ester im Rohr auf 100°. Das Ohloroplatinat demelben kristellisiert am Alkohol in kietsen Nadsla vom Sm. 125°, des Pikrat schmilst bei 90° [abanda, 8, 298].

Oarboxymethyl-triphenyl-arsoniumehlorid, selssures Triphenylarsonbetain, (CO<sub>2</sub>H. CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsCl, bildet sich fint quantitativ, wern men molekulare Mangen Triphenylardn und Monochloreesigniure auf dem Wasserbede schikk. Weiße Nadeln vom fim. 145°. Des Ohloroplatinat schmikt bei 194°. — Carboxymethyl-triphenyl-arsoniumhydroxyd, (CO<sub>2</sub>H. CH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As. OH, am dem Chlorid mit alkaholisakem Kali, kleine, weiße Nadeln, die bei 185° schmalisen bud sich in Alkohol sowie in Wasser sehr laicht mit nautraler Resktion Resm. Geht durch Erhitsen auf 100° unter Verlust vom 1 Mol. H<sub>2</sub>O in das ringförsrige, innere Anhydrid, das Triphenylarsen beisein,

ther [Michaelis, A. 201, 174-175].

Osrbonymethyl-tri-p-tolyl-arsonium shlorid, salasaures p-Tritolylarsenbetsin, (CO<sub>2</sub>H. CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), AsOl. Die Vereinigung von Monochlorenigelien mit dem Tri-p-tolylarsin erfolgt viel sehwerer als mit dem Triphenylamin. Welfe Kristellmasse vom Sm. 146°. Die währige Lösung gibt mit Piatinchlorid chies gelben Misdauchlag des Chloroplatinats, das bei 206° sehmilat [Michaelis, A. 221, 208].

#### C) Arsoniumverbindungen mit Ketogruppen, Arsenketobetsine.

Ashmlich wie mit Helogenelkylen vereinigen sich tertikre Arsine mit a-hologenenbetituierten Ketonen (Ohloraceton, Ohlor(brom)- acciophenon); dabei antetehen Arsoniumsalze, die eine Ketograppe im Molekil aufweisen:

$$(O_0H_0)_0A_0 + OH_0.00.OH_0OI \rightarrow (O_0H_0)_0A_0< OI_0.OO.OH_0.$$

Diese Ketonylkürper schließen sich in ihrem Verhalten weniger den Arsoniumverbindungen mit Kohlenwassentoffresten als vielmehr den enrhoxylierten Arsoniumverbindungen insofern an, als auch ihr Halogen schon durch Alkali, ja selbst durch Soda herausgenommen wird. Die so erheltenen halogenfreien Verbindungen sind zum Unterschied von den Arsoniumhydroxyden in Wasser wenig löslich, von neutraler Reaktion und gutem Kristallisationsvermögen; Michaelis [B. 33, 1566—1568] nimmt daher an, daß sie nicht die Konstitution von Ketonylarsoniumhydroxyden, z. B.

sondern vielmehr eine betainartige Konstitution besitsen:

$$(0,H_s)_*A_s < 0H_s > 0 < 0H_s$$

Er bezeichnet die einschlägigen Verbindungen dementsprechend als Argenke tobetaine. Ashmich den Betainen aus der Reihe der carboxylierten Arsoniumverbindungen lösen sich die Ketobetains in Bäuren zu den normal konstituierten Ketonylamoniumsalsen auf, z. B.

$$(C_{1}H_{1})_{1}A_{2}<\frac{CH_{2}}{C}>0<\frac{CH_{2}}{CH_{2}}+HCL=(C_{1}H_{2})_{1}A_{2}<\frac{CH_{2}}{CL}+CC+H_{2}$$

Die Doppeleelsbildung mit Platinchlorid entspricht dem Verhalten der Arsoniumselse mit Kohlenwasserstoffresten.

Acetonyl-triphenyl-arsoniumchlerid, salssaures Triphenyl-methyl-arsonketobetsin, (CH<sub>4</sub>, OO, CH<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>), AcCi. Triphenylands (8 g) wird mit Moscokloraceton (4 g) makure Stundan anter Rackfins and 190° schitts. Dis makufach umkristellisists Verbindung kildet amedeinsud quadratische Kristelle von Man, 172°. Gibt mit Platineklorid einen rothraumen Madersahag des Chloreplatinats, [(CH<sub>4</sub>, OO, CH<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>), As<sub>1</sub>PtCl<sub>4</sub>, das in salssturshaltigen Alkohol Relich int [Michaelis, A. MI, 176].

Tripkonylmsthyl-arsenketobetain,

wird auf Ensein von Natronlange oder währiger fiele zu der wilfrigen Löung des vorbeschriebenen sehnteren Salent gefällt und durch Umbristellinieren ess hallen. Wesser leicht rein schalten. Perimattergilanende, rhombische Tafeleben. Die Substant sehntlist bei 125°, verliert in der Hime '/n Mol Wasser und wird wieder fint unter Hildung des Aufrydricht.

Discos Anhydrid schmilts dam bei 194°. He läät sich aus wasserfreien Honsel unverändert umkristellisieren, gehi aber durch wasserhaltige Lösungsmittel wieder in das Beisin vom Sm. 120° über. — Accionyl-triphenylarsonium bromid, (O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>),OH<sub>2</sub>. OO. OH<sub>2</sub>AsBr. aus dam freien Ketobetsin und Bromwansstioffsäure erhalten, bildet kinine, farblose Kristelloben, die bei 165° schmelsen. Das jo d wasserstoffsaure Bals, (O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>),OH<sub>2</sub>. OO. OH<sub>2</sub>. AsJ, analog dargestellt, schmilst bei 161° [M<sub>2</sub>. A. 221, 177—178].

Phenacyl-triphenyl-arsoniumbromid, bromwasserstoffsaures Tetraphenylarsenketobetain, (C.H., CO. OH., C.H.), AsBr, entsteht durch Verstrigung von Triphenylarien mit Bromacetophenon. Seidegikasende Nitdelehen ans hellem Wasser, die bei 178° schmalsen [M., A. 281, 178].

Teiraphenylarsenkeiobeisin,

wird aus der Lösung des verbeschriehenen Bromids durch Haizonlauge oder Soda abgeschieden; Durch Umkristallieieren aus währigen Alkohol erhält man feine, weiße Nädelehen, die bei 176° sehmelsen.

Phenacyl-triphenyl-arsoniumshlorid,

Darstellung and Triphenylamin und Chloracetophenon wie die uniegrechende Acetonylverbindung. In Wasser und Alkohol sehr leicht löulich, Sm. 186°. Das Chloroplatin på sehmilat bei 191°. — Das Jodid, (C.H.), (C.H.), (O.H.), AJ, wird am besten durch Zuseis von Jodinikumläsung zu einer helfen, währigen Lösung des Bromide schalten. Es schmilat bei 187°. — Das Hitrat,

emisiski durch Somin der enispreshenden Mange Hilbernijent zur heißen Lösung des Chloride oder Bromide und krisislikiert son dem Filient vom Halogeneilber im feinen, farblosen Ridelshen, die bei 184° ashmelsen [Michaelis, A. 881, 179].

#### Homologe Verbindungen.

Acetonyl-tri-p-tolyl-arsoniumehlorid, salasaures Tritolylmethyl-arsenketobetain, (CH, 00, CH, CH, CH, ACL

Man erhint molekulare Mengan von Chloraceton und Tri-p-tolylamin im Rohr 2—8 Stunden auf 85°. Die Verbiedung schmilst unter Bräumung bei 170°. Das Chloroplatinat, [(O,H<sub>c</sub>)<sub>c</sub>(OH<sub>c</sub>), OO. OH<sub>c</sub>)As]\_P\$Ol<sub>c</sub>, bildet in Wasser und Allmhol schwer Keilche, galbe Hiltisten vom Sm. 210°. — Tri-p-tolyl-methyl-arsen-ketobetsin

wird am dem Chlorid durch Alkali abgeschieden. GMrasmde Madela am währigen Alkohol, die bei 112° schmelsen. — Acetonyl-tri-p-tolyl-arsonium hyomid, (CH<sub>2</sub>, CO.CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>), AsBr., füllt am der alkoholischen Löung des Chlorides auf Ensels währiger Brombaliumlöung and. Hadeln, laicht Reileh in Alkohol, waniger Reileh in Wasser, nicht Reileh in Brombalium-haltigen Wasser; Sm. 159°. — Das entsprechende Jodid schmilts bei 144° [M., A. 221, 208—211].

Phonneylfri-p-telyl-arsoniumshlozid, salasaures Tritolylphonyl-arsonketobetain, (C.H., CO. CH.)(CH., C.H.), AsOl. Darstallung durch Ethinen molekularur Mengen von Chlorassjophenen und Tri-p-tolylamin auf 88° und Umkristallisieren des Robprodukts aus Asther-Alkohol. Wedfe Estdeln vom Sm. 150°. Das Chloroplatinat bildet kleine, gelblichretz Midelehen, die bei 205° schmelnen. — Tri-p-tolyl-phenylarsenketobetnin,

giltenenda, su Bliechela vereinigis Hadela asu Alimbol unter Santia einiger Tropfen Wasser, Sm. 180°, --- Phona syl-tri-p-tolyl-arsoniumbromid,

(C,H,)\_(C,H, .00 . OH,)AsBr, .

wird dus der Lösung des Chloride durch Brombalium abgeschieden und schuellst bei 183°, das emisjeunhand dargestellte jodwasserstoffsaure Bals bei 148° [M., A. 201, 210—211].

664

#### Sachregister.

Amino-jod-phenylarahalura 69,
— melnylphenyl-arahanyl 57.
— melnylphenyl-arahalura 78, 96, 94.
— melnylphenyl-arahalura 78, 96, 94.
— melnylphenyl-dijodanah 59,
— my-arahalura 168, Acciemino-earboxy-phenylarsinelture 199. ---- disarboxy-phenylarsinelture 199. ---- disarbiyiphenyl-arsinelture 99. methyl-carbony-phonylamineture 128. methylphonyl-amineture 98, 99. ony-methylphenyl-amineture 195. nitro-methylphonyl-aminetare 96. ory-phenylerein 47. - phenyl-minnsyd 57. oxy-phonyl-andnonyd 59. oxy-phonyl-amineture 122, 126, oxyqueskullber-phonylamineture 189. phenyleralesiane 96. phenyl eminenquisalfid 185. methylphonyl-trainsture 188. phanyl-dichlorarsis specialistic bl. estimal existers 199. phenolarsinshure 193 ff. Acelemenici :: Amendin. Acelemeniciano 96. phenylezein 46. phenyl-archemigature 177. okonyi-triphenyi-ameningmakse 200, 200. triiniyi-ameningmakse 200. phonyl-arstnoxyd 56. phenyl-authetere 75, 78, 81, 82. Acetary-methylphenyl-andmilare 118.

— phenylarinellare 116.

Acetylaring 98.

Acetylaring 98.

Acetylaring 98.

— phenylarinellare 118.

— phenylarinellare 118. phonyl-actineutid 61, 66 phenyl-ardintetrajedid-jodhydrat 64. phenyl-dihrumanda-bromkydrat 51. — phenyi-dishlorarein-ohlorhydrai 51. — phenyi-dijodamin-jodhydrai 51. Anisol-, Anisyl- vgl. Methoxy-phenyl-, Anisol-anisolare 199. phenyidishlaranta 58. Armestia 97. Asthylersh 10. - embedentid 16. America 88 – ersiaskure 18. Armadisture 75, 78, 81, 88, 86, 87. - erdeniki 19 Aren Hibyl 17. - dibromenta 11. - beigine 226 f. dichlomenta 11 - dillibyl 26. dijetarin 11. diplanyi-telyi-amenium jedid 220. diplan-lemakkyi-diamenium bromid 87. hazakityi-pharpharanium bromid 88. Arendaring 74, 77, 78, 88, 89, 81, 98, 94, 110, 112, 177 ff. Areno-losebetaino 928 ff. - methyl 16, 17. is lithyl-amanumentum broads 88.

Asthyl-phanyl-bhoranin 165.

Asthyl-phanyl-chloranin 164. Arreno-acetanthranilelure 182 sallin 144. anisol 151. - phonyldi - (dinethylphonyl -) amenima-jedid 222. bernol 187. biphenyl 180. esrabsin 34. phenyidi tolyl amonium jodić 121. phonyidi - (brimstiyiphonyi-) araonium-jodid 254. kreed 151. mphialin 139. considere 146. phenyl-talyi-benyl-tenoukonjodid 1 telbenyl-tenoukonjodid 200. phenetal 151. phenol 149, 156, phenoxyendgelere 151. - tellecentyl-armaismiodid 87. - tribopropyl-amoniamiodid 27. iri-(kopropylphanyl)-amonimajodid 225. iriphanylaronimanina 218. phonylgiyota 146. phonyldinoglykolalore 151. trimlyi-examinanjodid 27, trimlyi-examinanjodid 221, Allyilata Amiso-exploratesimum 108 ff. Allyilatinlyi-examinanalas 221, olyigiyein 148. verbindungen 186 ff. — unsymmetrische 141, 169. Americibensoficure 194. Amino-armeliature 187. Arrinsturen, Hashweis 18. Arrinsindisulfide 183 f. Astphyl 86. hrino-trummure 127.

hron-phonylaminaline 80.

carboxy-phonylaminaline 88.

chlor-phonylaminaline 88.

disethylaboxylaminaline 78, 94. Asphoshyl 86. Atmyl 88. - dimyqueeksilber-phenylaminelure 188. Asimido-phenylaminelure 198.

I ,

Ourboxyphenyl-icitikyi-amoniumehlorid Anobemed-arringing 79. - discrimiture 72. Anofacheloffe and Authoryl-amindures trinerthyl-amonismeshes 227, 228. Our bony telephonylarsh-dishlorid 202. triphonylarshouyd 208. Anomathinvarhindungen 108 f. Anonybeasol-discriminare 78. — triphorylargisoulfd 814. Oblugrafi 66. Ohler-assis mino-phenylaminais 99.
— amino-phenylaminais 77.
— dimethylphenyl-aminais 70. Bennarda-chlorite 58. - ige Stare 60. methylphenyl-aminakure 40. methyl-triphenylarsonium-jodidehlorid - Joddy 58 - cayd 60. — stare 118, 119, 190, 191. Benstudestlen-amineture 198. — phenylandmänre 69. Cumyl- vgl. Isopropylphenyl-, Cyamaethyl-amiso-phenylandmänre 108. Benzolarskura-aso-Dimethylazilia 10k. - sao-Haphiol 107. - sac-Naphtylamin 106. - sac-Phenol 107. - aso-Tobylendiamin 106. Dissetamino-disarbony-arsenobustol 188. Bennol-diarelmeture 69. dimethyl-phonylarsizature 179. — sulfneyl-amino-phenylarshellare 100. Bensoyl-aminophenylarshellare 101. dipharyl-arminmonosulad 169. — diphenyl-aminature 178. Dilihoxy-amenobassol 151. Bennylaretzi 48. -- disulfid 184. Dikihylamino-phenylaminonyd 86. — phenylaminosiid 62. — siture (fl. Bennyl-disklorarska 49. phenyidishlorunda-Chlorhydrai 51. Biphanyl-ardatayd 88. — araintetachlorid 64. Distribution 18. bensolding 194 chloramin 50. Jodnathylai 228. Bis-dijodmethyl-archesture \$4. Jodid 90. Brom Likyl-trikthylamoniumanius St. axyd-be modeliume 208. phenylaminature 10. stare 25. sulfd-bennofeiure 214. tricklocki 22. Beirinhanyl simboxyd 55, — territorium (16. - ambarulad 60. Dikityl-diphenyl-amoniumenhe 217. Dikityl-phonyl-tolylarnosins jodid 990. Dialtylamino-aryl-arshalaren 109. Diamino-arsenobanal 144. dichlements 10. Bulyryl-smino-phenylershellers 99. amenokresol 160. Ourbamino enrhony phonylaminalure 198. — methylphonylaminalure 108. dimethylphonyl-arrindure 179. diox-aremoberael 152, 183, 184, 187, 180, 181. phenylarshellere 101. diaxy-dijedarsemobernol 150. Our bolishous, makes explanations - dieny-dimetry)-arenobasel 160.
- diphenyl-ardresecoulid 169.
- diphenylardrature 74, 178.
- exactlid-diaminsters 189. Oarboliboxy amino phonylaminature 51, Carboxy-diphenyl-tolylamindishlorid SCS. Carboxytierte Arylaminelaren 118 ff. Carboxymethyl-dishyl-phenyl-america-chlorid SEC. oxy-amenobamiel 168. oxy phonylarshmane 197. phenylaminature 127, 129. Diameyl-aminered 168. telphanylandsoxyd 200. - iziphetyl-anonimaklorid 508.
- iziphetyl-anonimaklorid 508.
- iziphetyl-anonimaklorid 508.
- izipyl-anonimaklorid 508.
- phacylambalare 119, 180.
- phacylambalare 119, 180.
- phacylambalare 119, 180.
- distrylambalare 1 oblocarata 166. Dibmastrialge Stare 160. Dibmastria-fodur 166. — stare 180. Dibennyl-arabatture 178. — ikidaembature 189. dikhylandanyd 208.

dikhylandanyd 208.

dikhylandanydalogudde 201.

dikhylandanidd 214.

dishlonada 55. Dibrom-amino-phenylarninslare 90. — oxy-phanylarninslare 114 propyl-tritolyl-amonima-broadd 210. Dibuigl-amonobernol 180. Disampler-aminalure 181. dijodarala ili.

methyl-dikthyl-mostimjedid 198.

Dieteboxy-dimethyl-kiphenylanthoxyd200.

```
Disarbury-diphenylaminature 180.
                                                         Dimethyl-diallyl-arsoniumfodid 86.
  - phenylarelmentere 121.
                                                             diostyl-amorium jedić 37.

    istransthyl-triphenylaminoxyd 209.
    triphenyl-amindichlorid 209.

                                                             discomyl-amontumicdia 87.
                                                                kakodyl 27.
  - telebenyl-archanyd 209.
                                                             disobutyl-armoniumjedid 36.
Dichlor-amino-phenylaminature 80.
— dimethyl-phenylamineture 70.
— dicay-amino-aramobernol 168.
— azy-phenylaminoxyd 59.
                                                             disopropyl-amoutumjedid 86.
                                                             dipheryl-aminoryd 168.
— arelaniure 178.

    andstrichlorid 171.

    oxy-phenylaminature 114.
                                                             - areoniumenico 917.
Discenylaren 18.
— ehlorid 90.
                                                                 chloranda 166.
                                                             dipropyl-arsonium jedid 86.
   - chlorid-dibrorald 22.
                                                             jedarain 90.
   oxyd 🛍
                                                             pheneris-diaminature 180,
phenyl-amindisulfid 184.
   - same 25.
   - milid 22
                                                               - aminosychlorid 64.
Dijod-amino-phenylaminelare 90.
                                                                - ambanyd 55.
                                                               - ardinalare 66.
- ardinalad 60.
   - areenobennol 148.
    methyl-archetore 14.
— oxy-phenylarsinelars 114.
Dimethoxy-aresolemnol 181.
                                                                 areintetrachlerid 64.
                                                             - chlorbansyl-areoniumahlorid 219.
   diphenylaminoxyd 168
                                                                 dichlorarda 49.
— diphenyl-chloranda 186.
Dimetryl-kihylarda 28.
                                                                 dijodazala 49.
                                                               - oxybensyl-arsonium-shloroplatinat
   - allylamin 26.
- allylamin-dibrousid 29.
                                                             propylamin-Jodhydzaż 28.
— isonnyl-anomiemjodid 87.
Directlylandso-beary liden amanifoliare
                                                         — pyro-amino-phanylarshulure 98,
  – bromphanyl-ambacyd 38.
– — ambaliare 109.
                                                               - triphanylarum 190.
   - - aprimulād 69.
- - diekloranis-Chlorhydrai 51.
                                                             aremobernol 148.
                                                             dinsthyl-amenobassol 148.
  - dinethylpharyl-archanyd 88.
- archature 110.
- archature 62.
                                                             diphenyl sminhydroxyd 187.
                                                               - aminmonosuliid 169.
                                                             — areimstore 176.
 — eklorarda-Chlorhydras 59.
— dioxy-aramobanzol 150.
                                                               - bromazsin 168.
- oklorazsin 168.

    manifid-diagnizature 96.
    cay-planylaminature 115.
    tetramethyl-amenobensol 144.
Dioxy-amino-amenobensol-amino-amig-
 - methoxyphenyl-andnoxyd 50.
- andnefore 127.
   - — arstmedåd 69
       - dishloranda-Chlochydrai 52.
  – methyl-aitro-phenylarahadare 110.
                                                           elime 188.
  - mathylphanyl aminoxyd 58.
- amineliare 109, 110.
                                                             accemobaneol 140,
                                                             amenobemol-diamino-confedera 158.
 -- — andreolfid 62.
                                                             beneyliden amanifeliare 104.
                                                        — dimethyl-anemobeumol 181.

— dimethyl-phenylarameture 180.

— diphenylaminature 180.

Diphenyl-kthyl-aretn 185.

— aretndishlorid 196.
  – — dieklorarsk-Ohlorkydrai 🖼
  - naphtyl-amboxyd 50.
      - antheime 110.
  – — szabaniki 69.
   - dichlorando-Ohlerhydras 52.
— cay-phenylarshelines 193,

— phenyl-arabanyd 53,

— aminature 109,

— aminatulid 63.
                                                            arsenobannel 180.
                                                        Diphenyl-amin 164.
— aminohlorobromid 170.
                                                            amin'nydroxyd-diourbonellure 168.
Dimethyl-aramobanaol 139.
                                                            andrige Blare 167.
  - easlà 17.
                                                            areinoxychlorid 170,
 -- eraineyeziki 20.
                                                          - areinoxyd 167.
                                                          - andnafare 179.

- andnafare 169.

- andnafarenid 170.

- arabicioblocid 170.
 - ezeksősorké 20.
- senincayd 91.
 - enducture 22
— becomerate 19, 10.
— eklementa 19.
                                                            bennazzi nefture 208.
— Ethylesiar-chilorid 202.
 – dikityi-arandamedas 25.
  - -- accomizatellodid 26.
                                                          - bromersh 165.
```

Diphenyl-chlorarein 165. Diphenyles-chinomilis-terinalure 199. Diphenyl-barusion-diaminalure 109. jodanska 181. dicarbonelare 166. methylamin 185. methylphenyl-archenisid 212. mifobenmaniature 914 tolylarda 188. - hydraxyd 908. Dipropylersin 18. — dilsosanyi-araonismjo did 87. Disasobamol-diaraisearre 78. irlandusture 78. Ditalyl-chicareta 166.

Hatellung der Amenverbindungen 1 ff. Hateol 14.

Formyl-amino-phenylarsinskure 96.

Glych-amino-czy-amenobasci, 168. Grandformen der Arsenverbiedungen S.

Hectaryre 101. Hectary 190. Heralityi-diamonium-verhindengen 30, 81. Herabrom-diamino-diphenyleralneture Hemonebony-iriphenylandacyd \$11. Hemmethyl-dimenosium-diony-armon-bensol 190.

- teismiso-kriphenylarsis 199

Indolarshadaran 181. Isomyl-cycledicalid 18. ambalare 15. itskodylosyd 12. — telbeneyi ezeminajodid 600. Jeogropyi-phenyiazabathara 60. — phenyi-dichlorarata 80. elbanaykarandundodid 900 inticky secondariodic fil

Jodansmobanol 153. Jodansmoverhindungen 157. Jodnetkyl-dittkyl-phacyl-mentumjedid - telphonyl-happulameniae 119. - telphonyl-amountasjodio 119. Jodohanyi-ardnonyd 50.

Jodphanyl-arrinelure 70. - dijodarda 80.

,I,

Kakodyl 98. bromid 10, oblorid 10. create 90. finacid 90. iskel 'M. jodia 10. oxyd \$1. eliare 26. miliai 29. trichlorid 92 simistere 24. Khareta 94.

Kresolamiastono 117, 118.

Malonyi-araho-phenyiaminakure 100. Kerawiaria Arahaskuran 188. Meettyl- vgl. Trimethylphanyl-. Metersanlisters 78. Methan-armano-araino-any-banasi 1882. Methany-dimethylamino-phanylahin

phenyl-ardnoxyd 50. — ardnel are 118.

Methory-phonyl-dichloranin 29. — Ethyl-diphonylamonium 217.

— — phanyl-tolyl-amountmiodid, 200. Methyl-allyl-phanyl-bessyl-amountamiodid Methylezalno-oxy-phenylezalnekore 184.

phenylaminoxyd 58. Methyl-areta 10. — diehlerid 10.

diodid 10. outd 11. dare 19.

saled 12. temachlorid 19. teteriodid 12

earbamino-phenylaminature 102. earboxy-phenylaminature 121. chloriadol-aminature 181.

disting and 18

— phenyl-amoniumjodid 918. — inlyl-amoniumjodid 990. diphenyl-inlyl-amoniumjodid 990. henamelhylidiamino-inlinyl-amonium-

jodia 219. indel-aminetare 181. katel-aminetare 181.

Mathyiphanyi-aminoxyteoerid 64. — arvinoxyehlorid 65, 64.

emponyd 85 animalima 67. — anhyddd 67.

ainhistore-aso-Distethylamiin 108

Methylphanyl-arabathure-ano-Phanol 107. - arebecapoleslik 184 - arehaeolad 60. - arabitetrachlorid 62, 64. — bromerska 164 - dishlorarsia 49. - di-(dimethyiphenyl-)ersonium jodid 998. - ditalyl-arsonium jodid 990. — di-(kimethylphenyl-)arnoniumsalas 294. Methyl-propyl-phenyl-benyl-arnoniumjodid tritthyl amonium jodid 87. tel-(Libylphenyl-)amoriumjodid 225. - tribusy)-araonimanias 200. - tri-(biphany)-jaraonimajodid 205. - tri-(biphany)-jaraonimajodid 225. - tri-(bimethy)phany)-jaraonimaska 224. tel-(leopropylphenyl-)aramium jodid trialtro-triphenyl-aramiumnitrat 219. - telphonyl-arconfermates 918. - tri-(phonylhenzol-)arnoniumjedid 225. - tritalyl-arnoniumsalme 221. tri-(trimethylphenyl-)Araminmaniae Mayersaha Reaktilon 18, 15, 23, 29, 68. Monomothyl-amino-phanylaminellare 108.

¥.

Naphtindol-ardnelure 121. Naphtol-embrane 118. Nuphiylamin arshullure 94. Maphiyl-archonyd 55. ezelmiaro 68. dishlorarah 80. Naishanhydrosalfit 141. Neomivanian 150. Hitro autho methyl-phenylarethelinre 94.

— phenylarethelinre 77, 81, 90.

— armidelinre 90. - benzamineliure 1911. - ourbolithoxy-amino-phonylarsinellars 81. earbory-phonylandesters 191. - chlor-mathyl-phanylaminature 71. - chlor-phanylaminature 71. diano-phenylaminature 91. dimethyl-phenylaminature 72. kresolaminature 117. mathyl-phenylaminalare 71.
 mathyl-phenylaminalaid 81.
 mathyl-phenyl-dibromamin 81.
 manilaminalare 100. - oxy-phanylaminature 114 — — phenylandromy should 186. Riscophenyl-axisdicallid 185. arstrige Stare 56. - andmanquisulad 185. - andministrathlorid 64. dibromanta 50. -- dichlorach 50.

. . 5

Nitroso-phenylanduskere 72. Nomenklatur der Amenverbindungen 1 ff.

0,

Omidan 98.
Omid-amino-phenylarainakura 100.
Omid-amino-phenylarainakura 100.
Omy-kihyl-triphanyl-araoniumchlorid 298.
— sayl-ardinálura 110 ff.
— benyildan-amanilaitura 104.
— earboxy-phenylarainakura 128.
— diaklorquackuilber-phenylarainakura 128.
— diaklorquackuilber-phenylarainakura 129.
— dioxyquackuilber-phenylarainakura 117.
— methyl-nitrophenylarainakura 117.
— methyl-triphenyl-araoniumaalua 219, 298.
— paphiyl-arainakura 118.
— mikrophenyl-arainakura 111.
— oxyquackuilber-mathyl-phenylarainakura 129.
Oxyphenyl-arainakura 111.
— oxyquackuilber-mathyl-phenylarainakura 129.
Oxyphenyl-arainakura 118.
— arabasiura 118.
— arabasiura 118.

P. Penjamethyl-ardn 88. Phonecyl-triphenyl-armsimumlus 980. tritolyl-amonium sales 930, 981. Phenenthro-phenesis-archesture 199. Phenesin diaminature 120: Phenotyl- vgl. Asthoxyphenyl-, Phenot- vgl. Oxyphenyl-, — azsisaltiras 110 g. Phonoxy-enigarumature 116.
Phonoxyi-diphonyiarum 167.
— diphonyiarum halogenide 170, 171.
Phonyi-tihyl-propyl-allyl-amoniumbromid. 916. Athyl-propylamia 185. artia 45. arthighters thing \$4. arehdniki 64. arthoxybroudd 68. arthoxy-chlorid 68. androxyd H. diphenyl-hemosrbonelars \$11. diphenyl-telescarbonesure 210. and anime of. - anhydrid 67. arringsquisulfid 128. arringulad 60. antintetrachlorid 68 Phonylbaneci- vgl. Biphenyl-Phonyl-carbarmino-phonylarshullure 102. dilityl-arembetata 200. areta 185. ereladibelogueide 195.

dibermentadure 209. — dikibylaster-chlorid 202.

```
finivernanium 87, 115, 184, 189.
Phenyl-dibromarsin 48.
  - dichloramin 48.
                                                                Boamin = Atoxyl 88.
  - di-(dimethylphenyl)-anda 188.
- - arandishlorid 198.
                                                                Spirarson } == Arsons-photylglycin-natrium
    — — arabbydroxyd 204.
                                                                   147.
    — — aminosychlorid 198.
— — aministrajodid 198.
                                                                Bullymethyl amino-amino-dioxy-exerce-
                                                                   bennol 187.
   - dijoderata 48.
                                                                Symbourn, allphatischer Americanisation.
   - directlyl-archa 185
                                                                   gen 5-0.
                                                                     arcmatischer Ameryerbindungen 40
    - endadibromid 195.
         - areintetrabromid 198
                                                                   Hr 44
   - dl-(methylphenyi)-aminenliid 212.
- ditolyl-amin 188.
- - amindiahlorid 197.
                                                                 Teira-sectamine-intraphenyl-diamin 184.
   - — and sony broaded 197.
                                                                     Bilityl-armoniumenics 23, 24.
   — arsinocychlorid 197.
— arsinocyd 204.
— — diearbonalura 109.
                                                                          dismino-arrenolezzol 142.
                                                                          diamis, 90.
                                                                   - allyl-arandomjodid 25.
- amino-arandomanol 165.
- dioxy-arandomanol 160.
- teiraphenyl-discala 188.
             - teiram romellure 910
   di-(trimethylphenyl-)ersia 189.
                                                                     bearyl-arentemaks 222.
    - - satindicklorid 198.
    . — — archdijodid 199
                                                                      brom-szamophanel 150.
   – — ersinkydroxyd 904
                                                                     — diamino-diphenylarainalure 179.
                                                                    - bulyl-armaismasles $5.
    - - minerybround 199
                                                                      carboxy-dimethyl-triphenyl-araboxyd
    – – preincecychlorid 190.
   - - - ardsoxyd 904.
   — — — embaryjodid 199.
— — — ardnaulid 218.
                                                                      carbony-triphenyl-arrinonyd 210.
chlor-aremophenol 150.
                                                                      isopropyl-amoultomake Si.
     · dixylyl-aminoxyd-diearbenelare 200.
                                                                  — jod-amenophenol 150.

— jod-amenophenol 150.

— kakodysinne M.
Tukramsikyl-amenobassol 130.

— amoukansalus 81, 23, 38.

— diamino-amenobassol 148.
  Phonylen-diamin-amindam 127, 120.
  - diamineture 69.
  - hamsiof-arrinstare 196.
Phanylelysis-arrin 46.
- arrindiculfd 184.
                                                                         - aramonaphislin 149.
       aminature 10ft.
dishlorards-Chlorhydras 12.
                                                                        dibrom amesobassol 149.
dimethyl-mesobassol 149.
  Phonyl-glykol-arabeture 114.
   — kaknoyi 188.
— methyl-allyl-amin 186.
— methyl-phanyl-aminonyshlorid 171.
                                                                          dicay amenobeasol 180.
                                                                       jodarnenobensol 189.
                                                                  Tetranitra-tatraphasyl-amintrianlid 189.

tatraphasyl-diareta 188.

Tetraphasyl-amindianlid 189.

maintrianlis 180.
          - arebectyd 168.
     - minters 171
      . - andrewlfid 169.
                                                                       diamin 188.
          - chlorenia 100.
                                                                  Telespropyl-armainmales 85.
Telespropyl-armainmales 85.
Telespropylaters 25.
     - thioglykol-archedure 117.
      thiogiykolakura azdaonyd 50.
tolyi-basaczdziakura 200.
                                                                   Tokan telfonyl-amino phonylaminsture 101.
— milimi member der Mitze-cay phonyl-
   - toly-personante and tol.
- telific extendere 184:
Phtalyl-anino-phenylaminature 101.
Propyl-anin 10.
- artisticulid 16.
                                                                      arabadan 116.
                                                                   Tolyi- vgl. sach Mathylphanyl.
— distityi-anda 188.
— dissalayi-anda 188.

    initiality 15.
    initiality amonimised in 16.
    initially amonimised 46.
Pasudosuny vgl. Trimally labory.

                                                                       diphenyl-aminotyd-mrhenellure 200.
glych-duisalare 102.
                                                                   phanyi-tihyiarda 188.

— Rihyiarda 188.

— Rihyiardadishlerid 198.

Triassiamino-triphanyiarda 198.

- triphanyiardanyy 207.

— tribiyi-arda 198.
Bedukilonmethodes, 140 fl.
                                                                    Tritiboxy iniphenylanda 198.
Tritibyl-amenbembetsin 237.
    Selleylersinstans 198
                                                                      - grada 98.
    Balyamen 59, 99, 114, 180, 188,
```

```
Trimetkyl-tolyl-ameniumjedid 220.
Trinaphlyl-amin 189.
— amindibromid 200.
    Trigthyl-arstadibalogunida '98, 99.
       - serinoxyd 80.
       - gardenoliki 20.
    Tri-(hthylphenyl-)amia 189.
— — amin-dibalogunida 199.
                                                                               - arsinhydroxyd 205.
                                                                               - ardsoxybronid 900.
        — ardakydroxyd 205.
— ardasulâd 218.
                                                                               - androxyd 905.
                                                                              - andrealld 918.
    Trikthyl-phonyl-amoniumsaka 216.
— tolyl-amoniumjodid 230.

    aminteirsbrowdd 900.

                                                                                 areinistrachlorid 200.
   — sayr-arsantemjoma 200.
Triamino-trimethylphenyl-arsinenliid 214.
— triphenyl-arsinatyd 207.
— triphenyl-arsinatyd 207.
— triphenyl-arsin 191.
Triaminyl-arsin 192.
                                                                            Trinitrophenyl - di-(dimethylphenyl) - amin-
myd 1908.
                                                                           czyd 1906.

— di (trimethylphenyl)-archozyd 206.

Trimite-tri-(hthylphenyl-)archozyd 200.

— tri-(nopropylphenyl-)archozyd 206.

— triphenylarch 190.

— dibronid 200.
   Tribensaminine Stare 194.
Tribensaminine 910.
                                                                                — anyd 205, 206.
tritolylanda 190.
— dishlorid 201.
   Tribensoyl amino triphanylamin 199.
      - triphenylarahanyd 907.
   Tribersyl-amino-tribolyl-arms 198,
     – arain 188.
                                                                                    - oxyd 906.
     - emindijodia 198.
                                                                           Triphensiyl-amin 193.
     - aminozyd 904.
                                                                           Triphanyi-amenbetain 208,
— amencholin 208.
     – azakonyheloganida 198.
     – probavališki 218.
                                                                                amin 186.
  Tri-(hiphenyl-)amin 189,
— arwindibromid 200,
                                                                                amindikalogunide 198, 197.
                                                                                aretalrydronyd 208
      - - szeledichlozid 900.
                                                                                aminoxyahlorid 196.
          – <del>азміноху</del>ч 906.
                                                                                ambaryd 908.
    - — szrinozyhalogunida 200.
- — szrinozilid 214
                                                                                     disarbonsiure 200.
                                                                                   - teleulfostare 907.
  Tri-(butyiphenyl-)amin 189.
                                                                               aminoulfd 919
                                                                               andstate odid 197.
          - aminozyoblozić 200.
                                                                          Tri-(phasylbanoi-)aminsulād 214.
Triphasyl-mathyl-arankatobatain 239.
     - andscayd 205.
  Triesmpher-emiskydrocyd 211.
 Triesmpher-grammyarunya m.i.
Triesmboxy-triphenyiarun 194.
— triphenyiarunkydronyd 210.
Triablor-triphenyiarun 190.
— triphenyiarun dinalogende 200, 201.
— iriphenyi-arunonyd 206.
Tri-(dimethyiphenyi-busin 180.
— arundichlorid 198.
— arundichlorid 204.
                                                                          Tripropylazata 28.
                                                                               andporyd 80.
                                                                         - mmarya gu.
Tritolyl-arambetain 998.
- arain 188.
- araindibalogusida 197, 198.
- araindydroxyd 904.
- arainoxyd 904.
     — ereinbydroxyd 204.
    - — srebnoryd 204.
- — srebnedišš 218.
                                                                               benayl-amountomobilerid 22
                                                                              methyl-americobetain 830.
Triiscemyl-phenyl-premiumjodid 217. ·
Tri-feopropylphenyl-prein 189. ·
- arsinchyd 205. ·
- arsinchyd 205.
                                                                            phenyl-accentratobetain 221.
                                                                         Tri-(minsthylphonyl) arein 189,
——— areindibressid 189,
                                                                                - szalnkydrozyd 904.
         - szakasolád 918
                                                                                 - aretmoxyd 905,
Trimethoty-triphenyl-anda 198,
Trimethyl-tripl-amoniumjodid 86,
                                                                                  - arrinozyhalogómica 199.
     allyl-aramianjodid 86.
stamoriam-phenol-arabature 198.
stamoriam-phenol-arabature 198.
                                                                         Visyl-tritibyl-amonismoblorid 84.
    arch 97.

    szecimalydrogyd 84.

     aminaryd 20.
— anismija 99.
— anismija 99.
— phulylanismiure 68.
Tri-(methylphonyl-)anismiumenka 918.
Trimethylphonyl-summiumenka 916.
— dietloraran 48.
                                                                         Wannerfahler 136.
                                                                      Xylyl- vgl. Dimethylph
```

## Grundlagen und Erfolge der Chemotherapie.

Von

Geh. Rat Prof. Dr. P. Ehrlich.

Mit 18 Tafelabbildungen, Lax. 8°, 1911. - geh. M. 1.80.

Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherspeutische Bedeutung.

Van

Dr. M. Nierenstein.

Lex. 89. 1912. gab. M. 8.-

# Chemie in Einzeldarstellungen.

Heranagegeben von Prof. Dr. J. Schmidt.

I. Band.

### Die Ketene.

Von Prof. Dr. H. Standinger en der Technischen Heckenische in Kerterube.

Mit 8 Flavour for Text. Loz. Format. 1912. gal., M. 4.80; gal., M. 5.60.

H. Band.

### Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen.

You Prof. Dr. A. Akita an die Toditionien Resimunie in Espierale.

Mit & Figuren to Test. Lex. Format. 1919. geh. M. 8.90; geb. M. 4-

III. Band.

### Spektrochemie organischer Verbindungen.

Molekularrefraktion und Dispersion.

Yes Dr. Fritz Eisenlohr, Grifdent en der Untrentits Griffentid.

Mit 18 Figures in Test. Lex. Formal 1912, geb, M. 7.- 1 geb, M. 7.50.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Museldamtellungen auf dem Gebiete der chemischen. technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse. Union Mitwhitung unbireicher Frahmitunge berausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

I. Bund. Die Anwestung der Hydrasias in der analytischen Chante. Von Prof. Dr.

I. Seimitt. Lex. 8°. 1907. gah. M. 8.—) in Leinw. gab. M. 8.60.

II. Band. Die Unterenebangemetheien des Zinks anter besenderer Berliebeitungs der treinisch wichtigen Zinkaren. Von Direkter H. Niesensess.

Lex. 8°. 1907. gab. M. 4.—; in Leinw. gab. M. 4.50.

III. Band. Physikalische Obsaile sie Grundlage der analytischen Obsaile. Von Pref. Dr. W. Harz. Mit 18 Abbildungen. Lex. 8°. 1907. gab. M. 8.40; in

Ivi. W. Mark. In 13 Assimment. Int. 6. 1907. gat. M. 6.407 in Lainw. gab. M. 4.—

IV./V. Band. Hakireansiytiseise Schaelinetheder. Makiroansiyas unize Bewagen von Makirolyk oder Makiroda. Von Br.-ing. A. Flecher. Mit 41 Abbildungen und 136 Tabellan. Lex. 8. 1908. gab. M. 9.40; in Leinw. gab. M. 10.—

VI. Band. Die Universitens von Heengalinethinen. Von Pref. Dr. F. W. Harlohsen. Mit 7 Abbildungen und 82 Tabellan. Lex. 8. 1909. gab. M. 4.40; in Leinw. gab. M. 8.—

VII. Bend. Die Universitensensthaden den Wasserstellbergerieb. Von Dr. L.

VII. Band. Dis Unterensisusgemethedes des Wassersteffparutyde. Von Dr. L. Bircknehash. Lox. 8°. 1909. geb. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 8.—
VIII./IX. Band. Bethedes zur Unterenshung von Elles und Helkersbrechsten.
Von Dr. Kart Telebert. Mit 54. Abbildungen und 27 Tabellan. Lox. 8°.
1909. geb. M. 11.40; in Leinw. geb. M. 12.—
X. Band. Die Bestimmungemethedes des Wiemste und seine Treungag von den anderen Elementen. Von Privaisiez. Dr. L. Beser. Lox. 8°. 1909. geb.

M. 4.—; in Lehrw. geb. M. 4.80. MI\_XII. Bend. Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Von Privatiez, Dr. S. Weiter. L. Aligienaliser Teil. Laz. 8°. 1910.

geh. M. 20.—; in Leitze, geb. M. 21.—

XIII. Hand, Stand and Wege der analytischen Obemia. Von Prof. Dr. W. Böttger.

Lez. 8°. 1911. geh. M. 1.80; in Leitze, geb. M. 2.40.

XIV./XV. Brad. Die Analyse der beitmen Erdes und der Erdeluren. Ontherden,

Yttanserden. Erkonerde und Thorusda, Titanskure, Biolonkure und Tankalnkare. Von Prof. Dr. R. J. Meyer und Privatierz. Dr. O. Hanser. Lex. 8°.

1010. onth. M. 10.—; in Leitze and M. 10.80. 1919. geh. M. 10,--; in Lehrw. geb. M. 10.80.

Begrindet von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. Herangageban von Prof. Dr. W. Herz.

Jährlich erscheint ein Band Lez, 8° von 18 Heften, Preis eines Bendes M. 15,-Binselne Hefte im Bonderabdruck & M. 140.

#### Houseketer Band in Erocheloos.

1: Die Valumbypethese van J. Stark van abenischen Standpunkt. Von Dr. Paul Buggil. Mit 17 Abbildungen. — 2/5: Organische Armerverichtungen und firre einenfahrspertische Bedeutung. Von Dr. M. Nierenstein. — 4/5: Die Oryanische des Aumeniahn un Salpetareiture und halpetriger Slare. Von Prof. Ed. Donath und Ing./Ohenikur A. Indra. — 7: Der Rireit Ger die Substitutionstheurie 1884—1848. Von Prof. Dr. Edv. Hight. — 8/10: Die perfolium Brachmungen in der Ohenik. Von Prof. Dr. Bobert Kremann. Mit 77 Abbildrages.